

Die Konfiguration der Estergruppe
in den homologen
aliphatischen Lactonen

von

HEINRICH HELMUTH OTT

Die Konfiguration der Estergruppe in den
homologen aliphatischen Lactonen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Heinrich Helmuth O t t
aus
Schloßberg

Juni 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. JULI 1958

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und
unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. R. H u i s g e n

im Institut für Organische Chemie der Univer-
sität München in der Zeit vom Dezember 1954
bis zum April 1958 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für die
mir jederzeit erwiesene Förderung und Hilfe
herzlich danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555227_0051

Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil

A) Einleitung: Chemie mittlerer Ringe	1
B) Bildungstendenz vielgliedriger Lactone	2
C) Die Konfiguration der Estergruppe	3
1) Die Mesomerie der Carbonester	4
2) Die Estergruppierung in den Lactonen	5
3) Analogien aus der Chemie mittlerer Ringe	6
a) Die Konfiguration der Nitrosolactame	7
b) Die Konfiguration der Lactame	7
c) cis-trans-Isomerie cyclischer Olefine	8
D) Darstellung der homologen aliphatischen Lactone	10
E) Siedepunkte und Dipolmomente der Lactone	11
F) Die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Lactonhydrolyse	18
1) Messungen in 75-%igem Methoxy-Äthanol	20
2) Messungen in 60-%igem Dioxan	23
G) Die Infrarot-Spektren der Lactone	28
H) Einige chemische Eigenschaften der Lactone	33
1) Die Polymerisationsneigung der cis-Lactone	33
2) Die Bereitschaft zur elektrophilen Ringöffnung	34
I) Zusammenfassung der Ergebnisse	37

II. Experimenteller Teil 38

A) Darstellung der aliphatischen Lactone von 5 bis 16 Ringgliedern	38
B) Messung der Dipolmomente	49
C) Versuche zur Kinetik der Lactonverseifung	58
D) Versuche zur Friedel-Crafts'schen Reaktion	68

Literaturverzeichnis 71

I. Theoretischer Teil

A) Einleitung: Chemie mittlerer Ringe

Die vorliegende Arbeit versucht, die Sonderstellung der Lactone unter den Estern mittels Untersuchungen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ringgröße zu erklären. Die Problemstellung läßt sich am besten durch eine einleitende Betrachtung der Chemie "mittlerer Ringe" (8 - 12 Glieder) beleuchten.

Seit L. Ruzicka ⁽¹⁾ 1926 erkannte, daß sich die tierischen Duftstoffe Muscon und Zibeton von 15- bzw. 17-gliedrigen Ringen ableiten, konnten zahlreiche Arbeiten über mittlere und große Ringsysteme die organische Chemie um bedeutsame Erkenntnisse bereichern.

L. Ruzicka beobachtete zuerst die Sonderstellung der mittleren Ringe. Bei der Darstellung der homologen Reihe der Cyclanone ⁽²⁾ durch trockene Destillation der Thoriumsalsalze aliphatischer Dicarbonsäuren betrugen die Ausbeuten an 8- bis 12-gliedrigen Ringen nur Bruchteile von Prozenten. K. Ziegler ⁽³⁾ fand in der Cyclisierung der Dinitrile aliphatischer Dicarbonsäuren bei zweckmäßiger Anwendung des von P. Ruggli ⁽⁴⁾ vorgeschlagenen Verdünnungsprinzips ein weit besseres Verfahren zur Darstellung der Cycloketone. Die Ausbeuten an großen Ringen sind dabei vortrefflich (beim 17-gliedrigen Dihydro-zibeton z.B. 70 %), während sie im Gebiet mittlerer Ringe nicht wesentlich besser als die Ruzickas sind.

Die Tendenz zur Ringbildung besitzt also im Gebiet mittlerer Ringe ein ausgeprägtes Minimum. M. Stoll und G. Stoll-Comte ⁽⁵⁾ deuteten diesen Effekt als Folge einer Pressung der van der Waals-Radien der Methylengruppen. Sie führten unter anderem als Beweis an, daß in den homologen Reihen der Cyclo-alkane und der Cyclanone die Dichte im Bereich der mittleren Ringe ein charakteristisches Minimum besitzt.

V. Prelog ⁽⁶⁾ betrachtet die geringe Bildungstendenz mittlerer Ringe als Folge der konformativen Spannung ("Pitzer-Spannung") ⁽⁷⁾. Während sich bei großen Ringen die CC-Bindungen leicht in günstige Konformationen fügen, müssen mittlere Ringe in erheblichem Ausmaß ungünstige Bindungskonformationen aufweisen. Die mit 6.3, 9.6 bzw. 12.9 kcal gemessenen Spannungsenergien von Cycloheptan, -octan und -nonan ⁽⁷⁾ dürfen wohl überwiegend der konformativen Spannung zugeschrieben werden. Die geringe Wahrscheinlichkeit für eine Häufung der zum Ringschluß aus offener Kette notwendigen ungünstigen Konformationen sowie der für ihre Ausbildung notwendige Energieaufwand beeinflussen die Parameter der Arrhenius-Gleichung im Sinne einer Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Die Konformationsanalyse liefert auch eine zwanglose Erklärung für die Beobachtung, daß beim Einbau von Heteroatomen (O, S, N) in mittlere Ringe der Widerstand gegen die Ringbildung sinkt ⁽⁸⁾. Das Minimum ist weniger ausgeprägt und auf 8- und 9-gliedrige Ringe hin verschoben.

B) Bildungstendenz vielgliedriger Lactone

Nach dieser Betrachtung sollte man für die Darstellung der Lactone des Bereichs der mittleren Ringe keine übermäßigen Schwierigkeiten erwarten; die trigonale Carbonylgruppe und der bivalente Ringsauerstoff vermindern ja die Anzahl der ungünstigen Konformationen gegenüber

Ringen mit durchwegs tetragonalen Zentren. Den bisherigen Arbeiten über vielgliedrige Lactone waren aber nur Teilerfolge beschieden.

M. Stoll und Mitarbeiter (9, 10) untersuchten die Darstellung der homologen Reihe der Lactone vom 7- bis zum 19-gliedrigen Ring durch innermolekulare Veresterung der ω -Oxyfettsäuren in Benzol mit Benzolsulfosäure als Katalysator. Bei Anwendung des Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzips erhielten sie vom 12-gliedrigen Ring an recht brauchbare Ausbeuten an monomeren Lactonen. Die 8- und 9-gliedrigen Lactone entstehen bei diesem Verfahren nur spurenweise, die 10- und 11-gliedrigen in Ausbeuten von etwa 1 %. Anstelle der monomeren Lactone bilden sich im Bereich mittlerer Ringe Di-, Tri- und Polymere.

W.H. Carothers und E.W. Spanagel (11) konnten eine Reihe vielgliedriger Lactone durch Depolymerisation von Polyestern in guten Ausbeuten darstellen. Im Gebiet mittlerer Ringe erhielten sie ausschließlich dimere Produkte.

Das ergiebigste Darstellungsverfahren für makrocyclische Lactone fanden H. Hunsdiecker und H. Erlbach (12). Unter Beachtung des Verdünnungsprinzips setzten sie in Methyl-äthylketon als Lösungsmittel ω -Halogenfettsäuren mit Kaliumcarbonat um und erhielten die 10- bis 18-gliedrigen Lactone in Ausbeuten von 56 bis 96 %. Auch dieses Verfahren versagt zur Darstellung der 8- und 9-gliedrigen Ringe.

Versuche von R. Robinson (13) und S.L. Friess (14, 15) zur Darstellung der 8- und 9-gliedrigen Lactone durch Oxidation von Cycloheptanon bzw. Cyclooctanon mit Persäuren lieferten nur Oxysäuren und deren Polyester.

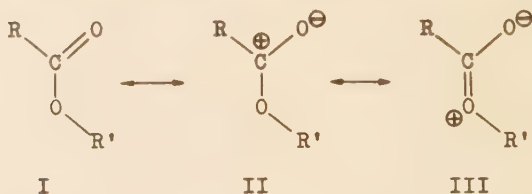
C) Die Konfiguration der Estergruppe

Das Scheitern aller Versuche zur Darstellung der Lactone mit 8 und 9 Ringgliedern kann nicht allein auf die ungünstigen Energie- und Entropieverhältnisse der Ring-

schlußreaktion zurückgeführt werden. Der Hauptgrund dürfte vielmehr in der Empfindlichkeit dieser Lactone, in denen die Estergruppe in einer energiereichen Konfiguration vorliegt, zu suchen sein.

1) Die Mesomerie der Carbonester

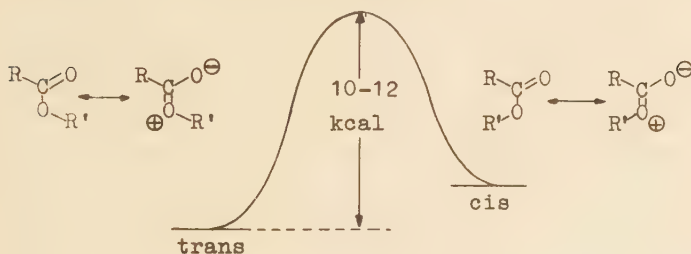
Der Bindungszustand der Carbonestergruppe wird durch folgende 3 mesomere Grenzformeln wiedergegeben:



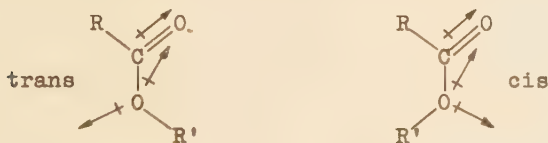
Wollte man nur Formel I zur Beschreibung der Elektronenverteilung der Carbonestergruppe heranziehen, wäre eine freie Drehbarkeit der Gruppe $-\text{O}-\text{R}'$ um die Achse $\text{>C}-\text{O}'$ und somit eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments von Carbonestern zu fordern. Durch Messungen C.T. Zahns⁽¹⁶⁾ an mehreren Estern der Essig- und Ameisensäure ist gesichert, daß deren Momente über einen Bereich von nahezu 200° konstant sind. Die experimentell erwiesene Einschränkung der freien Drehbarkeit findet eine zwanglose Erklärung in der Mesomerie mit der zwitterionischen Grenzformel III, die der CO-Einfachbindung partiellen Doppelbindungscharakter verleiht. Die hier auftretende π -Bindung führt zur Einstellung der Estergruppe in eine planare Vorzugskonfiguration.

Bezüglich der Reste R und R' sind 2 Plankonfigurationen denkbar, wobei sinngemäß die Konfiguration, in der sich R und R' gegenüberliegen, mit trans bezeichnet wird. Eine Rotation um die CO-"Einfachbindung" setzt voraus, daß die π -Beziehung gelöst wird. Zum wechselseitigen Übergang der beiden Plankonfigurationen muß die Carbonester-Mesomerie-

energie in Höhe von etwa 10 bis 12 kcal ⁽¹⁷⁾ aufgebracht werden (vgl. folgendes Diagramm).



Das im vorhergehenden Diagramm angedeutete höhere Energieniveau der cis-Estergruppierung ist aus einer Betrachtung der Ladungsverteilung leicht zu erklären:



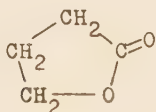
Addiert man die Vektoren der Gruppenmomente von Carbonylgruppe, Äthergruppe und dipolarer Grenzformel, so resultiert für den cis-Ester ein wesentlich größeres elektrisches Moment. Die Dipolmomente aliphatischer Carbonsäurealkylester liegen in der Größenordnung 1,7 bis 1,9 D; offenkettige Ester bevorzugen also zweifellos die energieärmere trans-Konfiguration ⁽¹⁸⁾ und enthalten die cis-Form allenfalls in bescheidener Gleichgewichtskonzentration.

2) Die Estergruppierung in den Lactonen

Modellbetrachtungen lehren, daß 4- bis 7-gliedrige Lactone nur in der cis-Konfiguration verwirklicht werden können. Bereits L.E. Sutton ⁽¹⁸⁾ deutete die über 4 D lie-

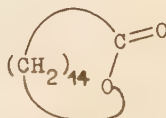
genden Werte der Dipolmomente des γ -Butyrolactons und eines substituierten ϵ -Lactons in dieser Weise. Die mehrfach beschriebene Polymerisationsneigung der 6- und 7-gliedrigen Lactone - im Widerspruch zur allgemeinen Stabilität von 6-Ringen - findet in dem Bestreben, aus der energiereichen cis-Konfiguration in die trans-konfigurierten Polyester überzugehen, ihre thermodynamische Triebkraft.

Den Lactonen mit 12 und mehr Ringgliedern ist im Modell die Überbrückung der energieärmeren trans-Konfiguration ohne weiteres möglich. Als Beispiel sei das als Duftstoff geschätzte 16-gliedrige Exaltolid aufgeführt:



-Butyrolacton

cis-Konfiguration



Pentadecanolid-(15,1)

(Exaltolid)

trans-Konfiguration

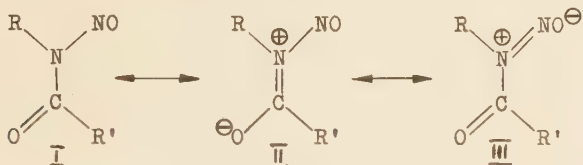
Auch den Lactonen mit 10 und 11 Ringgliedern sollte es gelingen, die trans-Konfiguration zu erzwingen. Die besonders schwierigen sterischen Verhältnisse bei den 8- und 9-gliedrigen Lactonen führen möglicherweise zu einem Gleichgewicht. Diese empfindlichen Lactone waren unter den Bedingungen der bisher versuchten Darstellungsverfahren nicht stabil.

3) Analogien aus der Chemie mittlerer Ringe

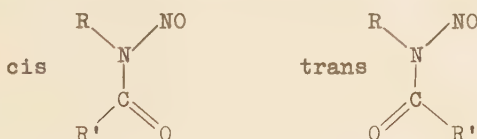
Das in der Lactonreihe auftretende Konfigurationsphänomen ist das gleiche, das uns auch bei Nitroso-lactamen, Lactamen und Cycloolefinen entgegentritt. Die Erfahrungen in diesen Verbindungsklassen seien kurz vorausgestellt.

a) Konfiguration der cyclischen Nitrosoacylamine (Nitrosolactame)

Nach R. Huisgen und L. Krause ⁽¹⁹⁾ besitzt die zentrale CN-Bindung der Nitrosoacylamine durch die Beteiligung der polaren Grenzformel II an der Mesomerie partiellen Doppelbindungscharakter:



Damit ergeben sich die gleichen Plankonfigurationen wie bei den Lactonen; wieder ist die cis-Form aufgrund eines höheren elektrischen Moments erheblich energiereicher.

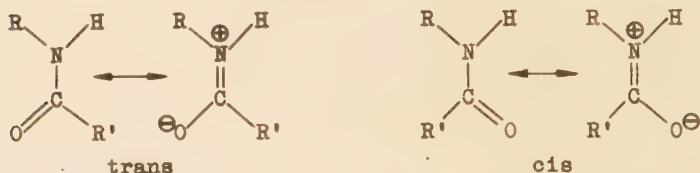


R. Huisgen und J. Reinertshofer ⁽²⁰⁾ konnten aus Messungen der Dipolmomente und aus dem auffallenden Gang der Umlagerungsgeschwindigkeiten cyclischer Nitroso-acylamine (Nitrosolactame) in Diazoester in Abhängigkeit von der Ringgröße exakte Angaben machen, wo der Wechsel von der cis- in die trans-Konfiguration stattfindet. Ein steiler Abfall der Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten deutet darauf hin, daß die energiearme trans-Konfiguration vom 10-gliedrigen Ring an verwirklicht werden kann.

b) Die Konfiguration der Lactame

Auch die CN-Bindung in den Säureamiden besitzt durch die Beteiligung einer polaren Grenzformel partiellen

Doppelbindungscharakter, woraus sich analog zwei konfigura-
tive Möglichkeiten ergeben:



Gewöhnliche Säureamide bevorzugen die trans-Konfiguration. Früheren Spekulationen, die Ursache dieses Vorzugs in den elektrischen Momenten zu suchen, wurde von R. Huisgen und H. Walz ⁽²¹⁾ der Boden entzogen. cis- und trans-Lactame zeigen nämlich praktisch das gleiche Dipolmoment; schon ein Blick auf die Formeln läßt von der Vertauschung von R und H kaum Änderungen in der Ladungsverteilung erwarten. Das aus der Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation erschlossene Assoziationsverhalten sowie die Infrarotspektren gestatten es, den Lactamen mit 5 bis 8 Gliedern die cis- und denen vom 10-gliedrigen an die trans-Konfiguration zuzuweisen, während dem Caprylo-lactam eine Übergangstellung zukommt. Für den Vorzug der trans-Form machten die Autoren einen die cis-Form destabilisierenden Orthoeffekt verantwortlich. R. Huisgen, H. Brade, H. Walz und I. Glogger ⁽²²⁾ untersuchten auch die Basizität, UV-Spektren und Löslichkeiten der Lactame in Abhängigkeit von der Ringgröße.

c) cis-trans-Isomerie cyclischer Olefine

Der Einbau von CC-Doppelbindungen in gewöhnliche, 5- bis 7-gliedrige Ringe kann nur in der cis-Konfiguration erfolgen. Vom 8-Ring an können sowohl cis- als auch trans-Form der Cyclene verwirklicht werden ⁽²³⁾. Bemerkenswert ist, daß im Bereich mittlerer Ringe die normalen, durch den

Orthoeffekt zustandekommenden Energieunterschiede cis-trans-isomerer Olefine vertauscht sind. Die Anlagerung von Phenylazid zu Hydrotriazolen, die eine gespannte, d.h. in ihren Bindungswinkeln deformierte Doppelbindung nachweist, ist vom trans-Cycloocten bis zum trans-Cycloundecen möglich. Aus Untersuchungen von M. Stoll und Mitarbeitern ⁽²⁴⁾ am 17-gliedrigen Zibeton ist bekannt, daß in Olefinen mit großen Ringen cis- und trans-Form nicht länger von den normalen Stabilitätsverhältnissen offenkettiger Olefine abweichen.

Exakte Angaben ermöglichen die jüngst von R.B. Turner und Mitarbeitern ⁽²⁵⁾ gemessenen Hydrierungswärmen. Normalerweise ist die Hydrierungswärme eines cis-Olefins um etwa 1 kcal größer als die des entsprechenden trans-Olefins ⁽²⁶⁾. Bei den gespannten Cycloolefinen ist der Effekt umgekehrt und weit größer.

Hydrierungswärmen von Olefinen

Olefin	Hydrierungswärme kcal/Mol		(H) kcal
	cis	trans	
Cyclopenten	25,7	-	-
Cyclohexen	27,1	-	-
Cyclohepten	25,8	-	-
Cycloocten	23,0	32,2	9,2
Cyclononen	23,6	26,5	2,9
Cyclodecen	20,7	24,0	3,4
2-Buten	28,6	27,6	-1,0

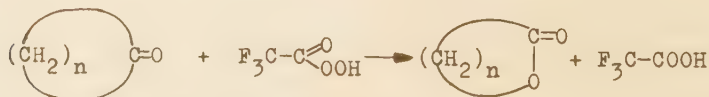
Diese Stabilitätsverhältnisse kann man sicher größenordnungsmäßig auf die Lactone übertragen. Während aber die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung der Olefine von etwa 40 kcal bei Raumtemperatur nicht aufgebracht wird, die beiden Isomeren also nebeneinander bestehen können, ist dies bei den Lactonen nicht zu erwarten. Die Aktivierungsenergie von 10 - 12 kcal (vgl. S. 5) macht ein mehr oder minder mobiles Gleichgewicht wahrscheinlich. Dieses sollte beim 8-gliedrigen Ring entsprechend einem Energieunterschied von

etwa 9 kcal überwiegend auf der Seite der cis-Form liegen. Für den 9-gliedrigen Ring wäre es denkbar, daß die Spannungsenergie von etwa 3 kcal durch den Energiegewinn aus der trans-Esterkonfiguration kompensiert oder überkompensiert wird. Das Gleichgewicht läge dementsprechend mehr auf der Seite der trans-Form.

D) Darstellung der homologen aliphatischen Lactone

Von den Lactonen der homologen aliphatischen Reihe standen lediglich γ -Butyrolacton und Pentadecanolid-(15,1) (Exaltolid) zur Verfügung. Die Lactone von 10 bis 14 Ringgliedern wurden nach dem Verfahren von H. Hunsdiecker und H. Erlbach ⁽¹²⁾ aus den ω -Bromfettsäuren dargestellt. Die katalytische Dehydrierung von Pentandiol-1,5 lieferte δ -Valerolacton ⁽²⁷⁾. ϵ -Caprolacton war durch Ringerweiterung von Cyclohexanon mit Perbenzoesäure zugänglich ⁽¹⁴⁾.

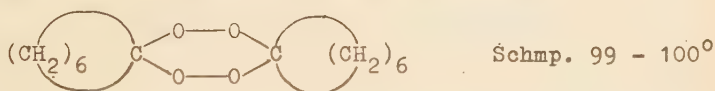
Zur Darstellung der bisher unbekannten 8- und 9-gliedrigen Lactone Heptanolid-(7,1) und Octanolid-(8,1) schien die oxydative Ringerweiterung prinzipiell geeignet. Die Suche nach einer Persäure stärkerer Oxydationskraft führte zur leicht zugänglichen Pertrifluoressigsäure. Da jedoch stärkere Oxydationskraft einer Persäure durch größere Acidität der zugrundeliegenden Carbonsäure erkauft werden muß, schien es unumgänglich, die empfindlichen Lactone vor der im Lauf der Reaktion entstehenden, sehr starken Trifluoressigsäure zu schützen. Dies wurde durch Dispersion von fein pulverisiertem, sekundärem Natriumphosphat im Reaktionsmedium erreicht ⁽²⁸⁾.



Die Baeyer-Villiger-Reaktion von Cycloheptanon und Cyclooctanon mit Pertrifluoressigsäure in Methylenchlorid

vollzog sich rasch und lieferte die gesuchten Lactone: 68 % Heptanolid (Sdp. 80 - 82°/11 Torr) und 72 % Octanolid (Sdp. 72 - 73°/11 Torr). Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation, beim Octanolid nach vorangehender Abtrennung überschüssigen Ketons mit Girards Reagens T. Neben Elementaranalyse und Äquivalenttitration diente die Hydrazinolyse dem Konstitutionsbeweis. Die Hydrazide der ω -Hydroxyheptan- bzw. -octansäure fielen in nahezu quantitativer Ausbeute an und waren mit authentischen Präparaten identisch.

In einer Nebenreaktion entstand bei der Persäureoxydation des Cycloheptanons dessen dimeres Peroxyd:



E) Siedepunkte und Dipolmomente der Lactone

Die Siedepunkte der Lactone in Abhängigkeit von der Ringgröße lassen wertvolle qualitative Rückschlüsse auf ihre Polarität und damit auf die Konfiguration der Estergruppe zu. Der Vergleich offenkettiger und cyclischer Ester ähnlicher Molekülgröße lehrt, daß cis-Ester - zufolge höherer Dipolassoziaton - um etwa 130° höher siedend als trans-Ester, z.B.

Essigsäure-äthylester	$C_4H_8O_2$	Sdp. 77°/760
γ -Butyrolacton	$C_4H_6O_2$	Sdp. 206°/760

Im nachfolgenden Diagramm ist die Abhängigkeit der Siedepunkte aliphatischer Lactone von der Ringgröße dargestellt. Die darauf folgende Tabelle enthält neben Siedepunkten und Schmelzpunkten die bei 25° in benzolischer Lösung mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,01$ D ermittelten Dipolmomente der Lactone. Die Atompolarisation wurde aus dem n_D -Wert bestimmt. Der damit eingebrachte Fehler ist konstant; es handelt sich bei den gemessenen Konstanten um die μ_D -Werte der amerikanischen Literatur.



Lacton bzw. Ester	Zahl d. Ringgl.	Dipolmoment μ D	Sdp. 10-11 T	Schmp.
γ -Butyrolacton	5	4,09	79- 80	-
δ -Valerolacton	6	4,22	97- 98	-
ϵ -Caprolacton	7	4,45	104-106	+ 5
Heptanolid-(7,1)	8	3,70	80- 82	-
Octanolid-(8,1)	9	2,25	72- 73	-70
Nonanolid-(9,1)	10	2,01	86- 87	+31,5
Decanolid-(10,1)	11	1,88	100	+ 6
Undecanolid-(11,1)	12	1,86	116	+ 2
Dodecanolid-(12,1)	13	1,86	130	+ 2
Tridecanolid-(13,1)	14	1,86	143	+27,5
Pentadecan.- (15,1)	16	1,86	-	+37
Capronsäure-n- butylester	-	1,79	83	-

Bemerkenswert ist, daß die Molpolarisation im gemessenen Konzentrationsbereich stets als streng lineare Funktion des Molenbruchs in Erscheinung trat; eine Assoziation unter Momentänderung ist somit in der Benzollösung nicht nachweisbar.

Die folgende Tabelle enthält in der Literatur bereits angegebene Dipolmomente von aliphatischen Lactonen und vergleichbaren aliphatischen Estern.

Lacton bzw. Ester	Zahl d. Ringgl.	Dipolmoment μ [D]
γ -Butyrolacton	5	4,12/25° (18)
β -Methyl- ϵ -isopropyl- ϵ -caprolacton	7	4,33/25° (18)
Propionsäure-n-propyl-ester	-	1,77/22° (29)
Propionsäure-n-butyl-ester	-	1,78/22° (29)

Diese Meßergebnisse entsprechen den Erwartungen. Bis zum 7-gliedrigen Ring ist in den Lactonen die cis-Konfiguration verwirklicht ($\mu > 4$ D), vom 10-gliedrigen Ring an die trans-Konfiguration ($\mu \sim 1,9$ D), wenngleich das etwas größere Moment des Nonanolids auf eine gewisse Valenzwinkeldeformation schließen läßt.

Der Wechsel von der cis- zur trans-Konfiguration vollzieht sich zwischen den Ringgrößen 8 und 9; das Verhalten der 8- und 9-gliedrigen Lactone ist allerdings nicht ganz ohne Spekulation zu erklären. Das Octanolid ordnet sich durch seinen Siedepunkt eindeutig in die Reihe der trans-Lactone ein, doch ist sein Dipolmoment um nahezu 0,4 D größer als das eines echten trans-Lactons. Dafür bieten sich 2 Erklärungen an: eine statische sieht für das Octanolid eine durch Baeyer-Spannung erzwungene Abweichung von der planaren trans-Esterkonfiguration voraus, die dynamische Alternative rechnet mit einem Gleichgewicht unter Beteiligung der cis-Konfiguration. Die zweite Auslegung steht nicht in Widerspruch zum beobachteten Siedepunkt; das aus einem mobilen Gleichgewicht zuerst abdestillierende trans-Lacton würde infolge der niedrigen Aktivierungsenergie der Umwandlung (10 - 12 kcal, vgl. S. 5) rasch nachgebildet. Weiter unten zu beschreibende kinetische Messungen stützen

die Gleichgewichtshypothese. Legt man Dipolmomente von 2 D für trans-Ester und 4 D für cis-Ester einer groben Schätzung zu Grunde, so würde die Gleichgewichtskonzentration des cis-Octanolids bei 25° etwa 10 % betragen.

Für die Betrachtung des Heptanolids sei vorweggenommen, daß es durch die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Verseifung als cis-Ester ausgewiesen wird. Der niedrige Siedepunkt und das Dipolmoment von 3,7 D lassen jedoch eine eindeutige Konfigurationszuweisung bedenklich erscheinen. Ein Gleichgewichtszustand würde wiederum allen beobachteten Eigenschaften gerecht werden. Die Gleichgewichtskonzentration des trans-Esters wäre nach den oben gemachten Voraussetzungen mit etwa 15 % abzuschätzen. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, daß der Siedepunkt des Heptanolids zwischen cis- und trans-Reihe "unterwegs" ist und mit der Destillationsgeschwindigkeit ansteigt. Der Effekt übersteigt den gewöhnlicher Überhitzungsphänomene.

Bemerkenswert scheint in diesem Zusammenhang auch, daß die 8- und 9-gliedrigen Lactone bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen glasartig erstarren. Eine Kristallisation konnte nur beim Octanolid nach längerem Stehen bei -78° beobachtet werden. Dagegen haben die benachbarten Glieder der homologen Reihe, das ϵ -Caprolacton und das Nonanolid, Schmelzpunkte von +5 bzw. + 31,5°. Vielleicht kann auch die geringe Kristallisationstendenz der 8- und 9-gliedrigen Lactone auf ein Gleichgewicht von 2 Isomeren, die gegenseitig ihren Schmelzpunkt erniedrigen, zurückgeführt werden.

Von den eindeutigen cis-Lactonen hat das γ -Butyrolacton das kleinste Dipolmoment. Dafür sei folgende Erklärung vorgeschlagen: Unter der vereinfachenden Annahme eines ebenen, regulären 5-Ringes wird der innere Valenzwinkel am Carbonylkohlenstoffatom von 120 auf 108° deformiert. Dadurch ist die Carbonestermesomerie behindert, was eine geringere Beteiligung der polaren Grenzformel und damit ein kleineres Moment zur Folge hat.

Daß das Moment der trans-Lactone das vergleichbarer offenkettiger Ester um etwa 0,1 D übertrifft, ist nicht einfach zu deuten. Der mehr kugelige Molekülbau der Ringverbindungen gegenüber dem gestreckten der offenen Ketten kommt in den Dichten zum Ausdruck: Die Dichte/Molenbruch-Funktionen der Lactone in benzolischer Lösung haben positive Werte entsprechend ihren absoluten Dichten zwischen 0,94 und 1,01 ⁽¹²⁾. Der n-Butylester der Capronsäure besitzt eine geringere Dichte als Benzol ($d = 0,87$), was sich in einem negativen Wert der Dichte/Molenbruch-Funktion äußert (vgl. dazu die im experimentellen Teil S.55 ff. wiedergegebenen Meßwerte).

Diese Ergebnisse fordern zu dem Versuch heraus, aus den Dipolmomenten von cis- und trans-Estern die Partialmomente der Estergruppierung zu errechnen. Die erste mathematische Behandlung der Dipolmomente von Estern durch A. Eucken und L. Meyer sowie L.E. Sutton ⁽¹⁸⁾ führte zu den Ansichten über cis- und trans-Ester, denen die Themastellung der vorliegenden Arbeit zum großen Teil gewidmet ist. Messungen an Ketonen und Äthern lieferten ihnen die Partialmomente von Carbonyl- und Äthergruppe; die daraus errechneten Gesamtmomente waren jedoch nur qualitativ mit den experimentell bestimmten zu vergleichen.

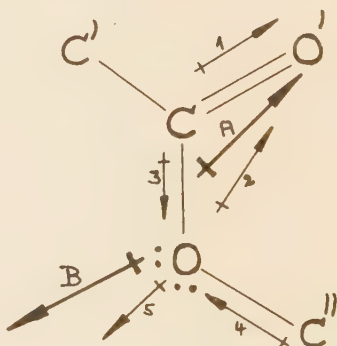
Seitdem haben sich die Ansichten über das Zustandekommen der elektrischen Momente, besonders durch Untersuchungen von A.D. Walsh und C.A. Coulson ⁽³⁰⁾, in einigen Punkten gewandelt. Der durch die Carbonestermesomerie bestimmten Ladungsverteilung wird mit der Annahme des "mesomeren Moments" zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Estergruppierung Rechnung getragen. Die quantenmechanischen Berechnungen von J. Lennard-Jones und J.A. Pople ⁽³¹⁾ führten zu dem Begriff des "lone pair moments": Neben den Bindungsmomenten der NH- und OH-Valenzen leistet auch die Asymmetrie der hybridisierten Orbitals der freien Elektronenpaare einen Beitrag zu den Gesamtmomenten von Wasser

und Ammoniak. Für Äther und Ester trifft dies gleichermaßen zu, doch scheint eine mathematische Behandlung dieser komplizierten Moleküle nach der molecular-orbital-Theorie unmöglich.

Im folgenden wird zur Vereinfachung versucht, alle Partialmomente der Estergruppierung auf 2 zurückzuführen, die der Carbonyl- und der Ätherfunktion zugeordnet werden. Ihre Richtungen lassen sich aus den bekannten Valenzwinkeln festlegen, wenn auch naturgemäß nicht gänzlich willkürfrei. Ihre Größen ergeben sich dann durch einfache graphische Vektoranalyse.

Wie aus nebenstehender Skizze ersichtlich, sind insgesamt 5 Partialmomente zu berücksichtigen.

Faßt man das Moment der Carbonylgruppe (1) und das mesomere Moment (2) zusammen, so wird die Richtung des resultierenden Vektors (A) vom Größenverhältnis der beiden Momente festge-

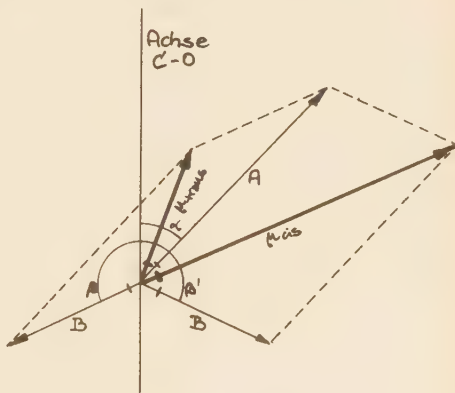


legt. Setzt man versuchsweise dieses Verhältnis mit 1:1, 2:1 und 3:1 an, die Abstände C-O' und C-O mit 1,22 bzw. 1,36 Å (32) sowie den Winkel O'CO mit 120° , so resultieren Winkel von 44° , 50° und 53° für den korrigierten Carbonylvektor A zur Achse C-O (unten mit α bezeichnet).

Die Vektoren 3, 4 und 5 addieren sich zum Äthervektor B. Der Vektor 5 (seinerseits zusammengesetzt aus den 2 gleichen Orbital-Momenten der beiden freien Elektronenpaare) bildet mit der Achse C-O einen Winkel von 125° (der Valenzwinkel COC'' beträgt etwa 110°). Von den Momenten 3 und 4 dürfte das erstere etwas kleiner anzusetzen sein. Die Bindung C-O ist wegen ihres partiellen Doppelbindungscharakters etwas

kürzer. Darüber hinaus ist beim Vektor 3 ein sp^2 -Kohlenstoff, beim Vektor 4 ein sp^3 -Kohlenstoff Bindungspartner des Sauerstoffs; hier liegt eine weitere Ursache der Verkürzung von 3 gegenüber 4. Es ist gegenwärtig kaum möglich, die Größenordnung von 3 und 4 gegenüber 5 abzuschätzen. Die Richtungsabweichung des "Äthervektors" B von 5 sei deshalb willkürlich mit 10° festgesetzt; es ergibt sich so ein Winkel von 115° gegen die Achse C-O (β bzw. β').

Die nebenstehende Skizze zeigt, wie sich die beiden Vektoren A und B, je nach Konfiguration der Estergruppe, zu deren gesamtem Dipolmoment addieren. Ein aus Elektronenbeugungsversuchen an gasförmigen Estern erhaltener, bisher unbestätigter Befund von



J.M. O'Gorman, W. Shand und v. Shomaker (32), wonach die Ebenen C'CO' und COC'' miteinander einen Winkel von etwa 25° bilden, ist dabei außer Acht gelassen.

Unter der Annahme von Dipolmomenten von 1,8 D für trans- und 4,3 D für cis-Ester ergeben sich in Abhängigkeit vom Winkel α folgende Partialmomente für Carbonylgruppe (A) und Äthergruppe (B):

Vektor 1:2	α	A [D]	B [D]
1:1	44°	3,4	1,8
2:1	50°	3,35	1,7
3:1	53°	3,3	1,6

In der folgenden Tabelle sind die Dipolmomente des Wassers und einiger einfacher Äther und Ketone aufgeführt.

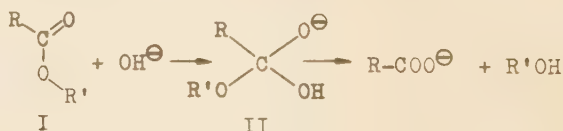
Verbindung	Moment D
Aceton	2,74
Diäthylketon	2,72
Cyclohexanon	2,8
Wasser	1,84
Dimethyläther	1,29
Diäthyläther	1,15

Der Vergleich mit den errechneten Partialmomenten lehrt, daß, zweifellos als Folge der Mesomerie, die Partialmomente von Carbonyl- und Ätherfunktion in der Estergruppierung um etwa 0,6 bzw. 0,3 D größer erscheinen als in Ketonen und Äthern.

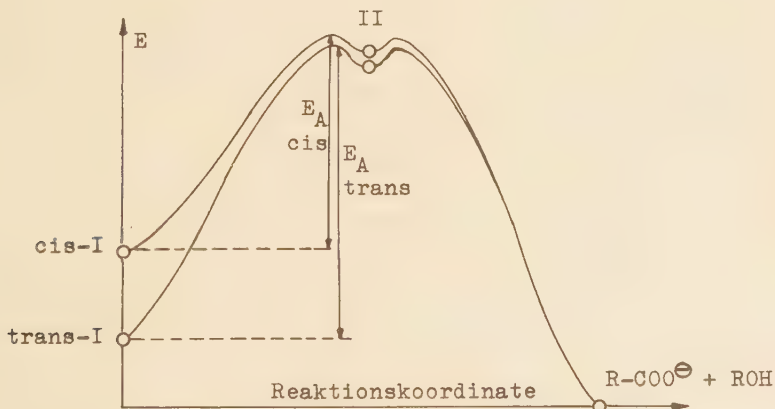
Daß diese Betrachtungen über den Rahmen einer blossen Spekulation hinausgehen, läßt sich an den cyclischen Estern der Kohlensäure zeigen. Für Äthylencarbonat und 1,3-Propylencarbonat wurden Dipolmomente von 4,80 bzw. 5,21 D gemessen ⁽³³⁾. Die Berechnung mit Partialmomenten von 3,3 D für die Carbonyl- und 1,6 D für die Äthergruppe lieferte Werte von 4,9 bzw. 5,1 D.

f) Die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Lactonhydrolyse

Die extrem leichte alkalische Hydrolyse der γ - und δ -Lactone ist seit langem bekannt. γ -Butyrolacton läßt sich z.B. bei etwas erhöhter Temperatur mit Natronlauge gegen Phenolphthalein direkt titrieren. Diese Erscheinung läßt sich aus dem energetischen Unterschied von cis- und trans-Estern zwanglos erklären. Die alkalische Hydrolyse von Carbonestern verläuft nach folgendem Schema:



Dabei ist der erste Schritt, die Anlagerung des Hydroxylions zum Zwischenzustand II, geschwindigkeitsbestimmend. Die Mesomerie der Carbonestergruppe geht mit der Anlagerung des Hydroxylions verloren; der Konfigurationsunterschied zwischen cis- und trans-Estern wird damit fast gegenstandslos. Der Zwischenzustand der alkalischen Verseifung ist für cis- und trans-Ester nahezu energiegleich, sollte also vom höheren Energieniveau eines cis-Esters mit geringerem Energieaufwand erreichbar sein als vom Grundzustand eines trans-Esters. Die geringere Aktivierungsenergie der cis-Ester manifestiert sich in einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Das folgende Energiediagramm soll diese Ausführungen anschaulich machen:



Exakte Messungen der Verseifungsgeschwindigkeiten in der homologen Reihe aliphatischer Lactone sollten somit die Konfigurationszuweisung der einzelnen Glieder erleichtern.

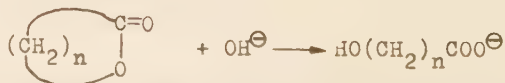
Die früheren Arbeiten über die Kinetik der alkalischen Lactonverseifung ^(34 - 37) sind zum Teil widerspruchsvoll und beschränken sich auf γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton und substituierte 5- bis 7-gliedrige Lactone. Hegan und Wolfenden ⁽³⁶⁾ fanden für die Hydrolyse von γ -Butyrolacton in Wasser eine Aktivierungsenergie von 11,3 kcal.

H. Sebelius (37) gibt für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung von γ -Butyro- und δ -Valerolacton bei 25° Werte von 50 bzw. 1100 an ⁺). Die von Sircar (35) publizierten Ergebnisse (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für γ -Butyro- und δ -Valerolacton von 0,0279 bzw. 0,0152 in 25-%igem Äthanol) stehen wegen der vertauschten Größenverhältnisse dazu in Widerspruch.

Als einfachstes Verfahren, den Ablauf der Reaktion zu verfolgen, bot sich die acidimetrische Titration der unverbrauchten Lauge an. Eine gewogene, in eine dünnwandige Glasampulle eingeschmolzene Probe des jeweiligen Lactons wurde zusammen mit der äquivalenten Menge Natronlauge in 50 ml Lösungsmittel thermostatisiert. Durch Zertrümmern der Ampulle wurde die Reaktion gestartet. Mit einer Pipette wurden zu definierten Zeiten Proben gezogen, deren Gehalt an unverbrauchter Lauge durch Titration bestimmt wurde. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens ist im experimentellen Teil wiedergegeben.

1) Messungen in 75-%igem Methoxyäthanol

Die Wahl des Lösungsmittels fiel zuerst auf ein Gemisch von 75 Vol.-% Methoxyäthanol und 25 Vol.-% Wasser, das die 5- bis 16-gliedrigen Lactone in ausreichender Menge löst und Messungen in einem genügend großen Temperaturbereich gestattet. Nach dem Schema

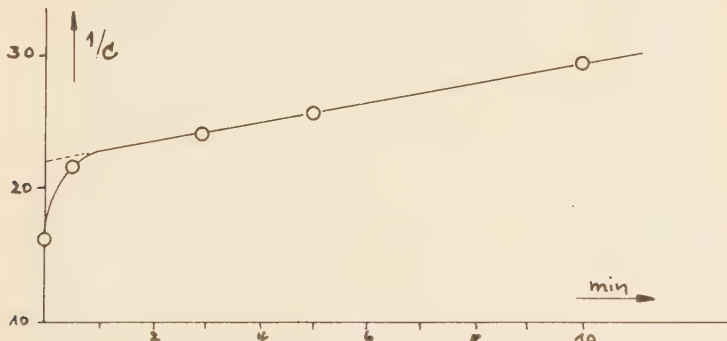


ist die Lactonverseifung eine bimolekulare Reaktion. Ist diese Annahme richtig, so muß die Geschwindigkeitskonstante,

⁺) Die Dimensionen der Konstanten sind bei Hückel nicht angegeben (37). Die Originalarbeit steht nicht zur Verfügung.

berechnet auf eine Reaktion 2. Ordnung, unabhängig von den relativen Konzentrationen von Lacton und Lauge sein. Der Nachweis der 2. Reaktionsordnung wurde durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit des γ -Butyrolactons unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen geführt. Für die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei $+0,12^\circ$ wurde der Wert $0,0067 \text{ l/Mol}\cdot\text{sec}$ ermittelt. Eine exakte Bestimmung der Aktivierungsenergie scheiterte an der für die Meßmethodik zu raschen Verseifung bei höheren Temperaturen.

Die aus qualitativen Vorversuchen geschlossene Annahme, die Verseifung des ϵ -Caprolactons sei langsamer als die des γ -Butyrolactons, erwies sich als irrig. Der anfänglich rasche Alkaliverbrauch der Reaktion wurde bald sehr langsam; die graphische Auswertung der Messungen gab anstelle der erwarteten Geraden eine Funktion der nachfolgend skizzierten Form:

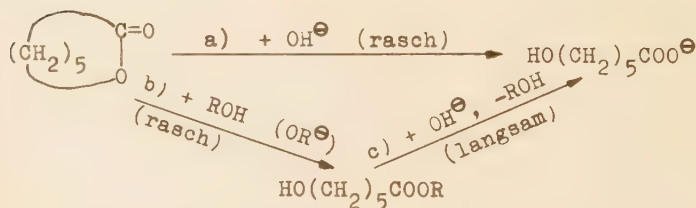


Zunächst lag die Vermutung nahe, das eingesetzte ϵ -Caprolacton könnte durch eine entsprechende Menge eines wesentlich leichter verseifbaren, isomeren δ -Lactons - entstanden durch Isomerisierung bei der Oxydation des Cyclohexanons mit Perbenzoesäure - verunreinigt sein. Ein Präparat, das zur Neutralisierung der bei der Reaktion entstandenen Benzoesäure unter Zusatz von fein pulverisiertem, sekundärem Natriumphosphat dargestellt worden war, verhielt sich jedoch genauso. Einen Hinweis auf die wirkliche Ursache des raschen Umsatzes zu Beginn der Verseifung brach-

ten Versuche zur Reinigung des Caprolactons von den vermuteten Verunreinigungen durch partielle Hydrolyse. ϵ -Caprolacton wurde in 75-%igem Methanol bei Eistemperatur kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach 3 Minuten war das gesamte Lacton verbraucht. Ein Teil war verseift, der Rest war unter Ringöffnung zum Methylester der ϵ -Hydroxycapronsäure umgeestert.

Diese Versuche lassen den Schluß zu, daß bei der Verseifung von ϵ -Caprolacton in einem wäßrig-alkoholischem Medium, wie es in dem zur Kinetik verwendeten 75-%igem Methoxyäthanol vorliegt, 3 Reaktionen nebeneinander ablaufen:

- Die gewöhnliche Verseifung durch Hydroxylionen.
- Eine Ringöffnung durch alkoholat-katalysierte Umesterung unter Bildung des entsprechenden Esters der ϵ -Hydroxycapronsäure.
- Der nach b) gebildete Ester wird durch Hydroxylionen zum Salz der ϵ -Hydroxycapronsäure verseift.



Die Reaktionen a) und b) konkurrieren um das ϵ -Caprolacton; beide sind rasch als Folge des hohen Energieniveaus der cis-Estergruppe. Die Umesterung nach b) entzieht den größeren Teil des ϵ -Caprolactons dem Angriff der Hydroxylionen. Reaktion c) ist als gewöhnliche alkalische Verseifung eines trans-Esters verhältnismäßig langsam. Ihr Ablauf wurde bei den angeführten kinetischen Messungen im linearen Teil verfolgt.

Dieses Verhalten des ϵ -Caprolactons hat bisher nur eine Analogie. Nach Gibby und Waters ⁽³⁸⁾ wird Benzoe-

säure-phenylester durch Natronlauge in 95-%igem Äthanol rasch und nahezu quantitativ in Äthylbenzoat umgeestert.

2) Messungen in 60-%igem Dioxan

Mit dieser beim ϵ -Caprolacton auftretenden Konkurrenzreaktion der alkalischen Verseifung scheidet ein wäßrig-alkoholisches Medium als Lösungsmittel für Vergleichsmessungen an allen Lactonen aus. Das Methoxyäthanol mußte durch Dioxan ersetzt werden, wobei allerdings infolge des hohen Erstarrungspunktes des Dioxans ($+11,7^{\circ}$) einerseits und des niedrigen Siedepunktes des Azeotrops Dioxan-Wasser (82:18 Vol.-%) andererseits der für kinetische Messungen verfügbare Temperaturbereich stark eingeschränkt ist. Zwar bilden Dioxan und Wasser ein Eutektikum mit 46,8 Gew.-% Dioxan-Gehalt und einem Erstarrungspunkt von $-15,4^{\circ}$ (39), doch vermag dieses Gemisch vielgliedrige Lactone nicht in ausreichendem Maß zu lösen. Mit steigendem Dioxangehalt nimmt wiederum die Löslichkeit von Natriumhydroxyd stark ab. Einen erträglichen Kompromiß bot ein Gemisch von 60 Vol.-% Dioxan und 40 Vol.-% Wasser, aus dem bei -3° Dioxan auszukristallisieren beginnt.

Die Verseifung von cis-Lactonen in diesem Medium ist bereits bei 0° so rasch, daß Messungen bei höheren Temperaturen nicht mehr möglich sind. δ -Valerolacton reagiert bereits so schnell, daß das übliche Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Titration der unverbrauchten Natronlauge in abpipettierten Proben) nicht mehr angewandt werden konnte. Für jeden Meßpunkt war eine eigene Einwaage erforderlich. Die Aktivierungsenergien der Verseifung sind daher nicht mehr zugänglich und scheiden als Vergleichsgrößen zur Charakterisierung der Lactone aus. Die an ihrer Stelle herangezogenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 0° sind für trans-Lactone nur über eine Extrapolation aus bei höheren Temperaturen gemessenen Werten zu bestimmen; die schlechte Löslichkeit der trans-Lactone und ihre langsame Verseifung bei 0° verbieten eine direkte Messung.

Lacton	Ringgl.	Meßtemp. °C	$\bar{k} \cdot 10^4$ l/Molsec	E _{Akt} kcal	log A
γ -Butyrolacton	5	+ 0,10	1480	-	-
δ -Valerolacton	6	+ 0,10	55000	-	-
ϵ -Caprolacton	7	+ 0,10 + 0,20	2550 2620	-	-
Heptanolid-(7,1)	8	+ 0,10	3530	-	-
Octanolid-(8,1)	9	+ 0,10 +10,82 +20,40	117 261 519	11,7	7,43
Nonanolid-(9,1)	10	+60,28 +66,92 +74,68 0	35,2 55,5 91,1 (0,22)	15,2	7,50
Decanolid-(10,1)	11	+60,16 +67,18 +74,76 0	53,1 81,3 126,5 (0,56)	13,7	6,72
Undecanolid-(11,1)	12	+50,88 +60,02 +69,46 0	97 159 260 (3,3)	11,7	5,89
Dodecanolid-(12,1)	13	+50,26 +60,16 +69,08 0	130 211 323 (6,0)	10,7	5,35
Tridecanolid-(13,1)	14	+60,20 +67,10 +75,54 0	145 208 315 (3,0)	11,7	5,84
Pentadecan.-(15,1)	16	+60,18 +66,82 +74,22 0	240 330 465 (6,5)	10,8	5,47
n-Caprone-säure- n-butylester	-	+52,32 +59,88 +67,66 0	227 336 493 (8,3)	11,1	5,87

In der vorstehenden Tabelle sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Verseifung der 5- bis 16-gliedrigen Lactone und eines offenkettigen Esters sowie die daraus errechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten zusammengestellt. Eingeklammerte Werte sind extrapoliert.

Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die von G. Davies und D.P. Evans ⁽⁴⁰⁾ für die alkalische Verseifung offenkettiger Ester bei 44,7° in 70-%igem Aceton gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten aufgeführt:

Ester	$k \cdot 10^4$ l/Molsec	E_{Akt} kcal	log A
Essigsäure-äthylester	1350	9,8	5,9
Propionsäure-äthylester	683	10,6	6,1
Buttersäure-äthylester	299	11,7	6,5
Valeriansre.-äthylester	245	12,4	6,9
Caprylsäure-äthylester	221	12,4	6,9

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen entsprechen ganz den Erwartungen. Die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung sind für die cis-konfigurierten 5- bis 8-gliedrigen Lactone 1000 bis 10000 mal größer als für gewöhnliche Ester.

Für eine Abschätzung des Unterschiedes an potentieller Energie zwischen cis- und trans-Estersystem kann man in erster Näherung die Aktivierungsentropien innerhalb der homologen Reihe als konstant ansehen. Wenn man etwa die 7- und 14-gliedrigen Ringe als "Normalfälle" von cis- bzw. trans-Estern ansieht, verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten cis:trans etwa wie 900:1. Als Unterschied der freien Aktivierungsenergien würde sich ergeben

$$\begin{aligned}
 \Delta(\Delta F) &= -RT \ln(k/k') \\
 &= 4,575 T \log 900 \\
 &= 3,8 \text{ kcal}
 \end{aligned}$$

Der Betrag von etwa 4 kcal für den Unterschied an potentieller Energie von cis- und trans-Estersystem läßt beim offenkettigen Ester nur noch eine sehr geringe Gleichgewichtskonzentration an cis-Form erwarten.

Vom 12-gliedrigen Ring an schließen sich die Lactone hinsichtlich Verseifungsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie den offenkettigen Estern an. Daß die Aktivierungsenergien mit 10 - 12 kcal in der Größenordnung der Mesomerieenergie der Carbonestergruppe⁽¹⁷⁾ liegen (vgl. S. 5), scheint bemerkenswert und kann als Argument dafür angesehen werden, daß die von L. Pauling⁽⁴¹⁾ und G.W. Wheland⁽⁴²⁾ angegebenen Mesomerieenergien von 24 bzw. 20 kcal zu hoch gegriffen sind.

Ein typischer Effekt der Chemie mittlerer Ringe tritt bei den 10- und 11-gliedrigen Lactonen zutage: Die Verseifung verläuft langsamer als die bei großen Ringen, entsprechend höheren Aktivierungsenergien von 15,2 bzw. 13,7 kcal. Die Estergruppe besitzt im Carbonylkohlenstoff ein trigonales Zentrum, das beim Angriff des Hydroxylions in ein tetragonales übergeht. Für mittlere Ringe ist dies zwangsläufig mit einer Ausbildung weiterer ungünstiger Konformationen verbunden und nur unter zusätzlichem Energieaufwand möglich.

Die Konformationsanalyse erklärt auch die um mehr als eine Zehnerpotenz größere Geschwindigkeitskonstante des δ -Valerolactons im Vergleich zum γ -Butyrolacton⁺). Nach H.C. Brown, J.H. Brewster und H. Shechter⁽⁴⁴⁾ sind exo-Doppelbindungen (z.B. die Carbonylfunktionen in Cyclopentanon und -hexanon) an einem 5-Ring wesentlich reaktionsträger als an einem 6-Ring. Der hohen Pitzerspannung des Cyclopentans, das - unter der idealisierenden Annahme eines ebenen Baues - ausschließlich die energiereichen Atom-Atom-Konformationen beherbergt, steht die infolge der trigonalen Carbonylfunktion geringere des Cyclopentanons gegenüber. Im sechsgliedrigen Ring sind die Verhältnisse umgekehrt: Während das Cyclohexan in der bevorzugten Sesselform nur über die idealen Atom-Lücke-Konformationen verfügt, muß das Cyclohexanon ungünstige Konformationen in Kauf nehmen:

⁺) Die Zuckerchemie nützt dieses Phänomen zur Unterscheidung von Furanosen und Pyranosen. Die aus den Monosacchariden durch vorsichtige Oxydation erhältlichen 5- bzw. 6-gliedrigen Lactone werden durch ihre Verseifungsgeschwindigkeit charakterisiert⁽⁴³⁾



Cyclohexan

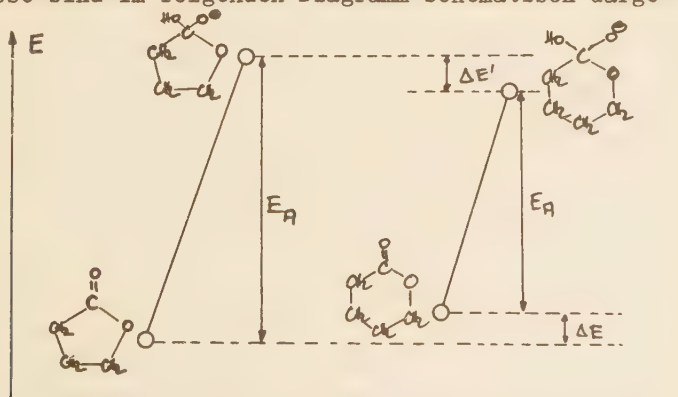


Cyclohexanon

ungünstige
Konformationen

Reaktionen, die über eine Addition an der Carbonylgruppe verlaufen, bedeuten somit für das Cyclopentanon eine Vermehrung, für das Cyclohexanon eine Verminderung der Pitzerspannung. Der Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich z.B. bei der oxydativen Ringerweiterung der 5- und 6-gliedrigen Cyclanone mit Perbenzoesäure, die auch in der vorliegenden Arbeit zur Lactonsynthese benützt wurde. Die kinetische Untersuchung von S.L. Friessergab, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Cyclopentanon und Cyclohexanon wie 1:10 verhalten (14, 15).

Diese Überlegungen lassen sich ohne weiteres auf die 5- und 6-gliedrigen Lactone ausdehnen. Die energetischen Verhältnisse sind im folgenden Diagramm schematisch dargestellt:



Während im Grundzustand das δ -Valerolacton etwas energiereicher ist als das γ -Butyrolacton (Betrag ΔE im Diagramm), liegt der Zwischenzustand der alkalischen Verseifung beim γ -Butyrolacton auf einem höheren Energieniveau als beim δ -Valerolacton (Betrag $\Delta E'$). Diese beiden Effekte haben eine geringere Aktivierungsenergie für das δ -Valero-

lacton zur Folge. Leider ermöglichte die Meßmethodik hier die Ermittlung der Arrheniusparameter nicht. Es ist also nicht bekannt, wie weit die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch Änderung der Aktivierungsenergie bzw. -entropie zustandekommen.

Die Konfigurationszuweisung des 9-gliedrigen Octanolids nach der Verseifungsgeschwindigkeit bereitet einige Schwierigkeiten. Die Hydrolysegeschwindigkeit bei 0° ist erheblich geringer als die der cis-Lactone, für ein trans-Lacton aber viel zu rasch (die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der 7-, 9- und 13-gliedrigen Lactone verhalten sich etwa wie 430:20:1). Ein rein trans-konfiguriertes Octanolid sollte sich aus den für die 10- und 11-gliedrigen Lactone angestellten Erwägungen (hohe Pitzerspannung des Übergangszustandes im Gebiet mittlerer Ringe, vgl. S. 26) diesen anschließen, also besonders langsam hydrolysiert werden. Da eine cis-Konfiguration wegen des Dipolmoments von 2,25 D von vorneherein ausscheidet, bleiben nur noch 2 Erklärungen: Eine winkeldeformierte trans-Estergruppierung, die sich unter Einbuße eines Teils der Mesomerieenergie dem Energieniveau der cis-Estergruppe nähert, oder ein mobiles Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Estergruppierung. Die zweite Deutung, eine geringe Gleichgewichtskonzentration an cis-Ester, die mit den Hydroxylionen rasch abreagiert und ständig nachgebildet wird, findet in Dipolmoment und Siedepunkt kräftige Stützen (vgl. S. 13).

G) Die Infrarot-Spektren der Lactone

Die Infrarotspektren der Lactone wurden im Bereich von 3 bis 15 μ aufgenommen ⁺⁾ . Die besonders charakteristischen Ausschnitte von 5 bis 12 μ sind auf den Seiten 30 und 31 wiedergegeben. Leider scheint es unmöglich, aus den spek-

⁺⁾ Für die Aufnahme der Infrarotspektren danke ich FrI.
I. Ziegler.

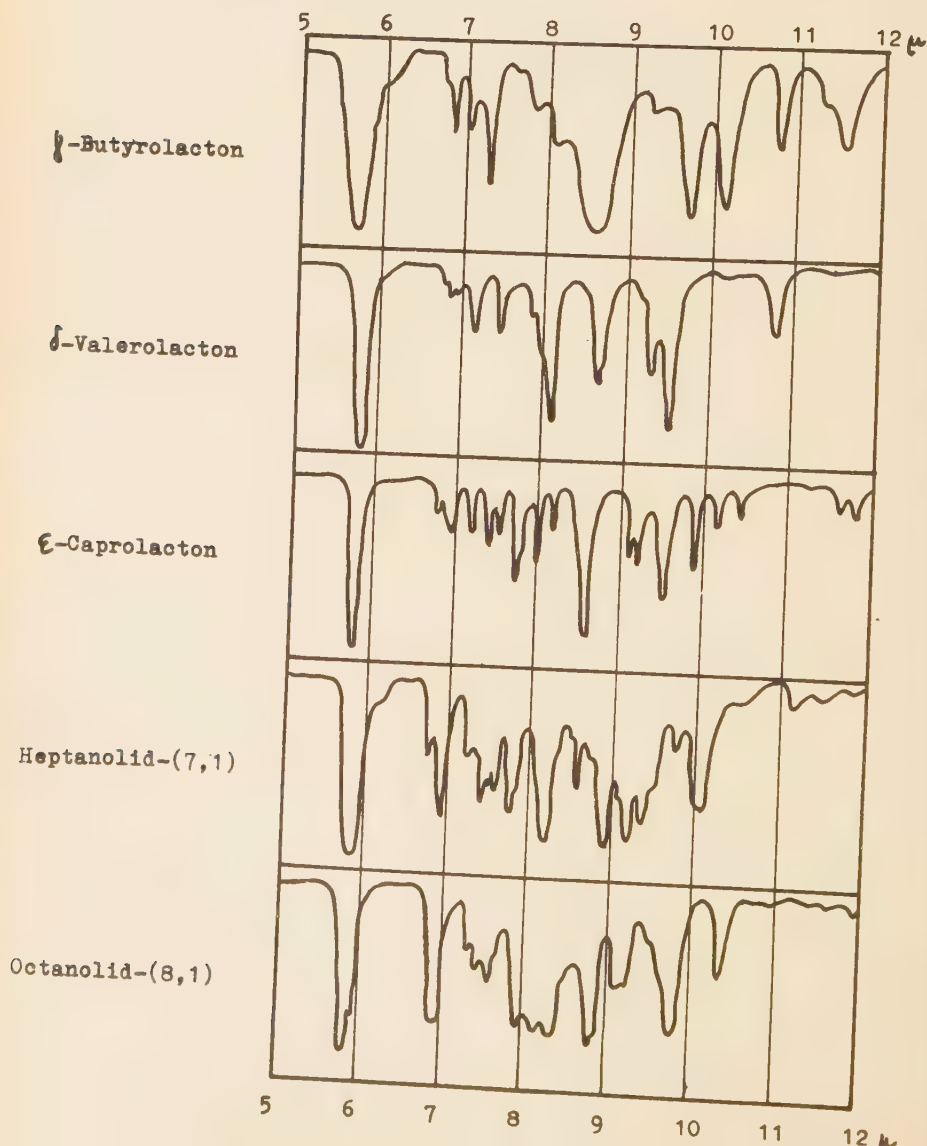
troskopischen Daten weitere Argumente zur Klärung der Konfigurationsfrage beizubringen. Die Spektren sind, besonders bei den Lactonen im Bereich des Konfigurationswechsels, so bandenreich, daß eine eindeutige Zuordnung einzelner Schwingungen ausgeschlossen ist. Die folgenden Ausführungen müssen sich daher auf die Beschreibung einiger Besonderheiten beschränken.

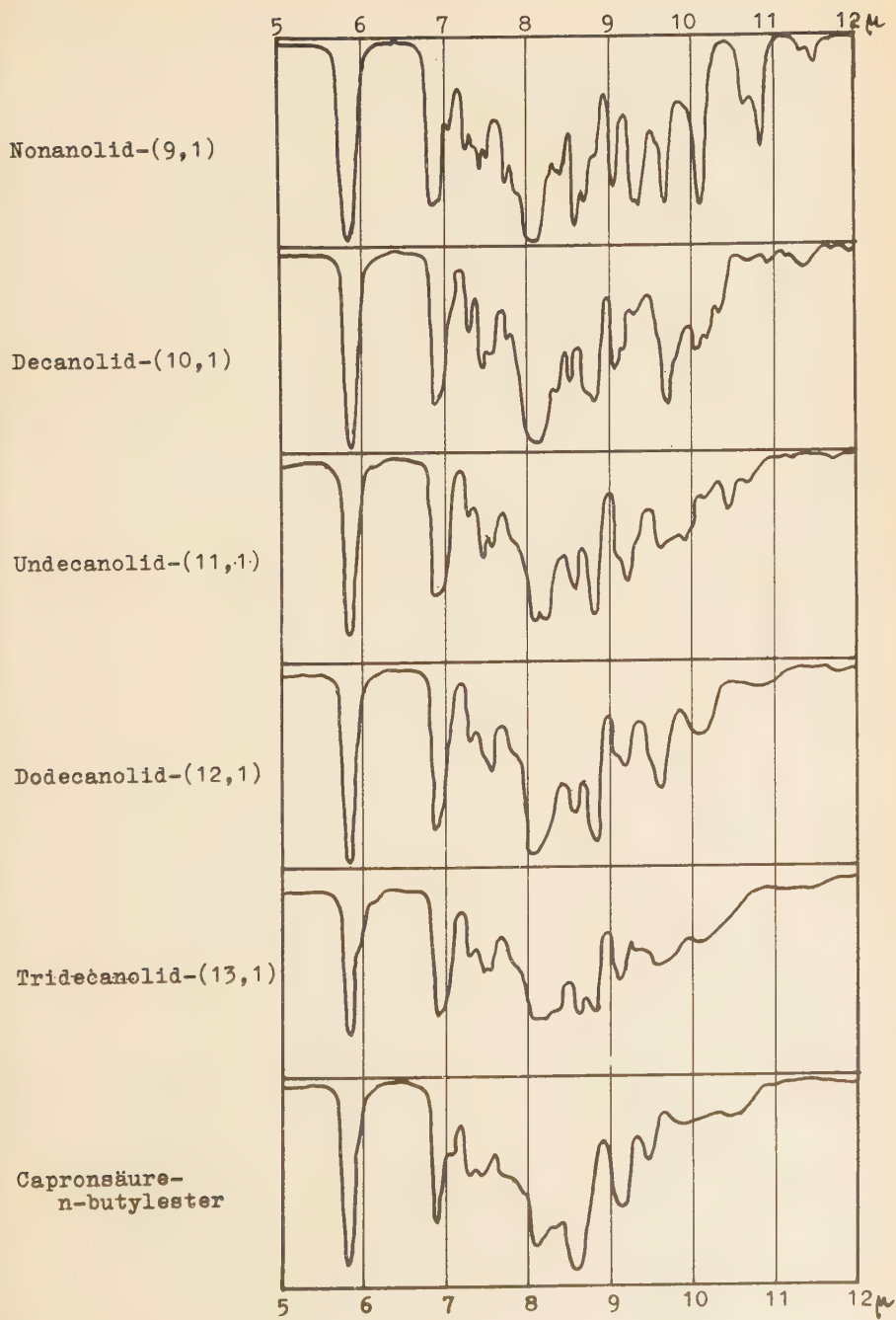
Die Carbonylschwingung findet sich bei Lactonen wie bei Estern gewöhnlich bei $5,75$ bis $5,80\mu$. Die Carbonylbanden von Heptanolid-(7,1) und γ -Butyrolacton sind nach $5,85$ bzw. $5,67\mu$ verschoben. Die Verschiebung beim γ -Butyrolacton kann als Folge der eingeschränkten Estermesomerie (vgl. S. 14) interpretiert werden. Der höhere Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe bewirkt eine stärkere Kopplung und damit eine höhere Frequenz der Schwingung.

Von den Valenzschwingungen der beiden CO-Einfachbindungen der Carbonester bei $8,0$ bis $9,5\mu$ und $8,4$ bis $10,0\mu$ ist nur die kurzwellige typisch ⁽⁴⁵⁾. Sie ist meist sehr stark und wird der zum Carbonylkohlenstoff führenden CO-Einfachbindung zugeordnet, entsprechend der stärkeren Kopplung durch den partiellen Doppelbindungscharakter dieser Valenz. Eine Abhängigkeit dieser Bande von der Ringgröße ist augenfällig und wird im folgenden näher untersucht. Bei offenkettigen Estern mit aliphatischen Resten mittlerer Größe, wie z.B. beim Capronsäure-n-butylester liegt sie etwa bei $8,5\mu$. Die stärkste Bande der 10- bis 16-gliedrigen Lactone findet sich bei etwa $8,1\mu$ und kann mit ziemlicher Sicherheit dieser CO-Einfachbindung zugeordnet werden. Die Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen ist offenbar eine Folge der zusätzlichen Kopplung der oszillierenden Gruppen durch den Ring aus CH_2 -Gruppen. Das Octanolid-(8,1) hat in diesem Bereich 3 starke Banden bei $7,90$, $8,10$ und $8,30\mu$. Die 5- bis 7-gliedrigen Lactone besitzen bei $8,5$ bis $8,6\mu$ starke Banden. Ihre Intensitäten lassen bei γ -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton an einer Zuordnung zur CO-Einfachbindung kaum Zweifel, treten aber bei δ -Valerolacton und Heptanolid-(7,1) gegenüber der von Banden bei $8,1\mu$ zurück. Die Frage, ob diese Effekte mit der Konfigu-

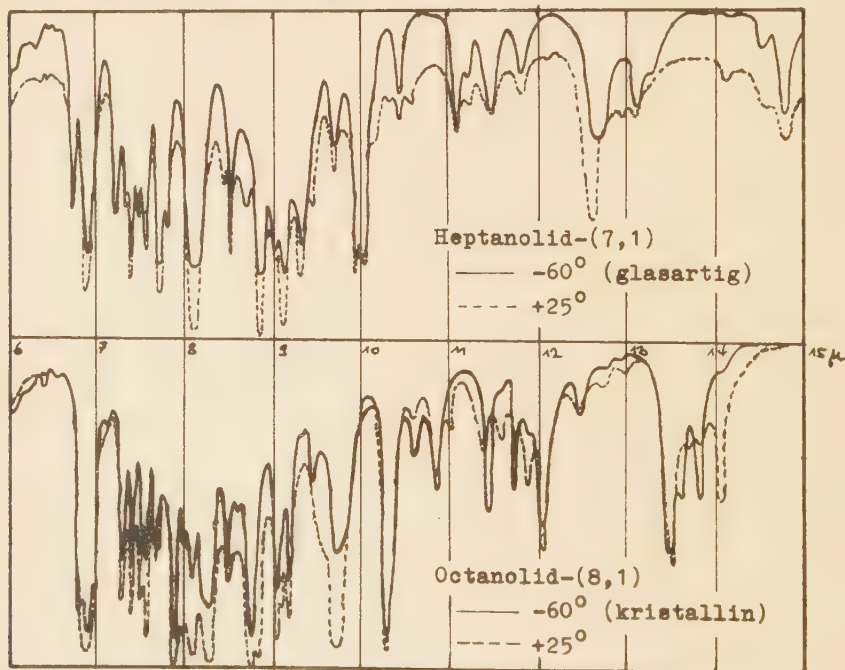
ration der Estergruppe zusammenhängen oder in anderer Weise von der Ringgröße bestimmt werden, muß offenbleiben.

Infrarotspektren der Lactone





Da bei den 8- und 9-gliedrigen Lactonen die Lage eines mobilen Gleichgewichts temperaturabhängig sein müßte, wurden die Infrarotspektren dieser Lactone auch bei etwa -60 bis -70° aufgenommen und mit den bei Raumtemperatur erhaltenen verglichen ⁺⁾ . Das Spektrum des kristallinen Octanolids unterscheidet sich in der Lage einiger Banden etwas von dem des flüssigen. Das glasig erstarrte Präparat weist nur geringe Intensitätsunterschiede auf. Im Spektrum des glasig erstarrten Heptanolids sind einige kleinere Banden nicht mehr vorhanden, was vielleicht die Folge einer Gleichgewichtsverschiebung sein könnte. In beiden Fällen sind die Effekte zu gering, um zwingende Schlüsse zu erlauben. Allerdings sind die Präparate der Lactone bei -70° so glasig zäh, daß eine Isomerisierung wohl kaum stattfinden kann.



⁺⁾ Für die Aufnahme der Tieftemperatur-Infrarotspektren sowie für wertvolle Ratschläge bei der Auswertung danke ich Herrn Dr. E. Biekert und Frl. Köhler, Max Planck-Institut für Biochemie, München.

H) Einige chemische Eigenschaften der Lactone

1) Die Polymerisationsneigung der cis-Lactone

Das chemische Verhalten der Lactone wird von der Konfiguration der Estergruppe entscheidend geprägt. So liefert der Energiegewinn beim Übergang vom cis- in das trans-Estersystem zweifelsohne die thermodynamische Triebkraft für die Polymerisationsreaktionen der cis-Lactone. Die Neigung zum Übergang in die Polyester ist von δ -Valerolacton⁽⁴⁶⁾, ϵ -Caprolacton^(18, 47) sowie von den β -Lactonen⁽⁴⁸⁾ seit langem bekannt. Lediglich die γ -Lactone polymerisieren nicht. Daß sich das Heptanolid-(7,1) diesem Verhalten anschließt und beim Stehen unter Abscheidung von Polymeren fest wird, rechtfertigt die Zuordnung der cis-Konfiguration. Beim Octanolid tritt eine merkliche Polymerisation erst nach längerem Stehen ein. Betrachtet man die Polymerisationsneigung als ein Charakteristikum der cis-Konfiguration, so erhält die Forderung nach einem Gleichgewichtszustand bei diesem Lacton eine weitere Stütze.

Aus der mangelnden Polymerisationsneigung der γ -Lactone könnte man schließen, daß die Lactone dieser Ringgröße besonders energiearm sind. Diese Deutung ist möglich, aber nicht zwingend. Eine Erörterung des Polymerisationsmechanismus zeigt aber sogleich, daß es stets der primären Carbonyladdition bedarf. Wie aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse ersichtlich (vgl. S.27), steht hier das γ -Lacton hinter den anderen cis-Lactonen zurück. Daneben spielen selbstverständlich auch die "mittleren Ring-Effekte" eine destabilisierende Rolle, nämlich Pitzer-Spannung und Pressung der van der Waals-Radien, ganz abgesehen noch von der günstigen Entropietönung jeglicher Ringöffnungsreaktion.

2) Die Bereitschaft zur elektrophilen Ringöffnung

Carbonester besitzen 2 elektrophile Zentren, das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und das α -Kohlenstoffatom der Alkoholkomponente:

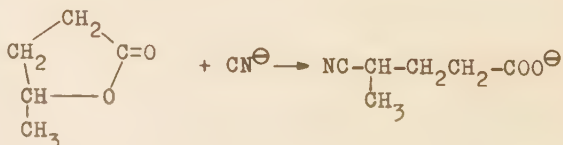


Nucleophile Agentien reagieren normalerweise nur mit dem Carbonylkohlenstoffatom, z.B. das Hydroxylion bei der alkalischen Verseifung. Das zweite elektrophile Zentrum kommt nur selten zum Zug. Ein Beispiel bietet die Alkoholyse von Estern sekundärer oder tertiärer Alkohole in neutralem oder schwach basischem Medium ⁽⁴⁹⁾. In einer S_N1 -Reaktion entstehen bevorzugt Äther:



(R' = sekundärer oder tertiärer Rest)

Bei cis-Estern, wie sie in den Lactonen mit 5 bis 8 Ringgliedern verwirklicht sind, tritt die elektrophile Reaktionsbereitschaft am ω -Kohlenstoffatom in verstärktem Maße auf. So wurde z.B. die glatte Bildung von γ -Cyano-carbonsäuren aus γ -Lactonen und Kaliumcyanid bereits von Wislicenus beschrieben ⁽⁵⁰⁾:

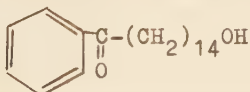


Die erzwungene cis-Esterkonfiguration ermöglicht auch die S_N2 -Reaktionen der γ -Lactone mit Sulfinssäuren ⁽⁵¹⁾, Phthalimidkalium ⁽⁵²⁾ und Triäthylphosphit ⁽⁵³⁾. Im β -Propio-

lacton wird die elektrophile Reaktionsbereitschaft durch die Baeyerspaltung des 4-gliedrigen Ringes zusätzlich gefördert⁽⁴⁸⁾; β -Propiolacton reagiert bereits mit anorganischen Anionen, z.B. mit Jodid-Ionen:

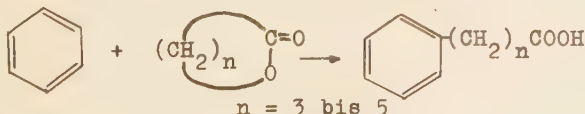


Sehr eindrucksvoll tritt die verstärkte elektrophile Reaktionsbereitschaft der cis-Lactone in der Friedel-Crafts'schen Reaktion zutage. Gewöhnliche Estern reagieren ziemlich träge und liefern in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysatormenge uneinheitliche Alkylierungs- und Acylierungsprodukte⁽⁵⁴⁾. Eine Umsetzung von Pentadecanolid-(15,1) mit Benzol unter AlCl_3 -Katalyse ergab einmal ein Acylierungsprodukt, wahrscheinlich der Zusammensetzung



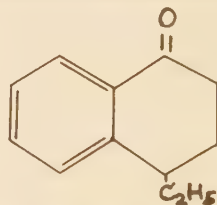
in guter Ausbeute; der Befund war aber nicht reproduzierbar. Gewöhnlich wurden bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion von vielgliedrigen trans-Lactonen glasartige, nicht flüchtige Produkte isoliert, offenbar die Polyester.

cis-Lactone reagieren unter dem katalytischen Einfluß einer stöchiometrischen Menge Aluminiumchlorid mit Benzol glatt unter Bildung von Phenylfettsäuren:

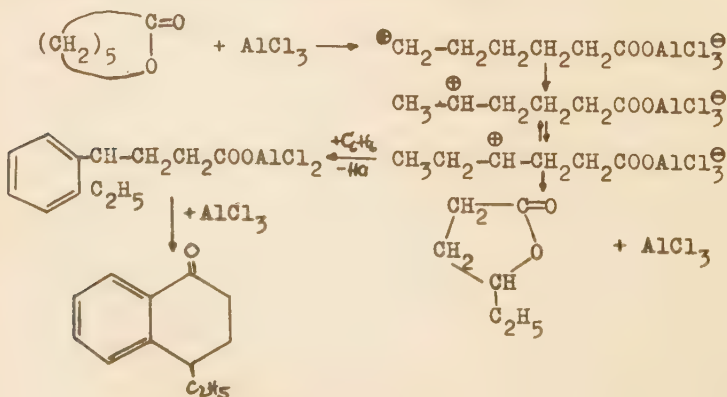


Bei einem Überschuß von Aluminiumchlorid geht die Reaktion mit γ -Lactonen gewöhnlich weiter unter Bildung von Derivaten des α -Tetralons. In der Literatur sind Anwendungen dieser Reaktion auf γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton und verschiedene substituierte γ -Lactone beschrieben⁽⁵⁵⁾.

Das ϵ -Caprolacton schließt sich diesem Verhalten an. Bei der Einwirkung von ϵ -Caprolacton auf überschüssiges Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (70 % Überschuß) konnte aus dem Reaktionsprodukt Phenylcapronsäure in einer Rohausbeute von 50 % isoliert werden. Leider nimmt eine Isomerisierung dieser Reaktion ihren präparativen Wert. Das Infrarotspektrum zeigt, daß das Produkt nicht aus reiner ϵ -Phenylcapronsäure, sondern aus einem Isomerengemisch besteht. Daneben konnte noch in 10-%iger Rohausbeute ein Neutralkörper der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_2$ isoliert werden. Semicarbazonebildung, Infrarot- und Ultraviolettpektrum weisen auf ein Derivat des α -Tetralons der nebenstehenden Konstitution. Es verdankt seine Entstehung einer innermolekularen Acylierung von isomerisierter Phenylcapronsäure unter Einwirkung von $AlCl_3$.



Diese Isomerisierung wurde auch bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ϵ -Caprolacton in siedendem Schwefelkohlenstoff beobachtet. Der überwiegende Teil des Lactons geht dabei in Polyester über. Im Infrarotspektrum des nicht polymerisierten Lactons tritt neben der Carbonylbande des ϵ -Caprolactons die für γ -Lactone typische bei $5,65\mu$ auf. Ursache dieser Isomerisierung ist die größere Stabilität sekundärer Carboniumionen gegenüber primären, die die positive Ladung um Aluminiumchlorid-Addukt die Kette entlangwandern läßt:



I) Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der aliphatischen Lactone von 5 bis 16 Ringgliedern untersucht. Die Ergebnisse wurden in Hinblick auf die Konfiguration der Estergruppe in Abhängigkeit von der Ringgröße ausgewertet. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Hohe Geschwindigkeiten der alkalischen Verseifung und Dipolmomente von 4,09 bis 4,45 D lehren, daß die Lactone von 5 bis 7 Ringgliedern die cis-Esterkonfiguration verwirklichen. Die energiereiche Gruppierung ist für eine Fülle von Sonderreaktionen dieser Lactone verantwortlich.
- 2) Vom 10-gliedrigen Ring an ist in den Lactonen die trans-Esterkonfiguration ausgebildet. Dipolmomente und Verseifungsgeschwindigkeiten reihen sich denen offenkettiger Ester ein. In den Eigenschaften der 10- und 11-gliedrigen Lactone macht sich die konformative Spannung mittlerer Ringe geltend.
- 3) Die 8- und 9-gliedrigen Lactone nehmen eine Übergangstellung ein. Eine Reihe von Argumenten spricht für ein mehr oder minder mobiles Gleichgewicht, das beim Heptanolid-(7,1) weitgehend auf der Seite der cis-, beim Octanolid-(8,1) überwiegend auf der Seite der trans-Konfiguration liegt.

II. Experimenteller Teil

A) Darstellung der aliphatischen Lactone von 5 bis 16 Ringgliedern

1) γ -Butyrolacton

Das technische Präparat wurde durch Azeotrop-Destillation mit Benzol entwässert und durch fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne gereinigt. Sdp. $79^{\circ}/10$ Torr.

2) δ -Valerolacton

Die katalytische Dehydrierung von Pentandiol-1,5 lieferte δ -Valerolacton ⁽²⁷⁾. 20,8 g Pentandiol (0,2 Mol, frisch destilliert) wurden mit 0,6 g Kupfer-Chromoxyd (Degussa, Hanau) unter Rückfluß auf 220 bis 250° erhitzt. Nach 20 Minuten endete die Wasserstoffentwicklung. Der bis $130^{\circ}/10$ Torr flüchtige Anteil des Reaktionsgemisches (8,4 g) mit einem Gehalt von etwa 90 % Lacton wurde mit 2,1 g Phenylisocyanat (0,02 Mol) vom Pentandiol befreit, der Überschuß an Isocyanat wurde durch Wasser zerstört. Zweimalige fraktionierte Destillation ergab das reine Lacton. Sdp. $97 - 98^{\circ}/10$ Torr (Lit. $114^{\circ}/17$ Torr ⁽³⁵⁾) Äquivalenttitration 100,7 (theor. 100,1).

Identifizierung über das Hydrazid der δ -Hydroxyvaleriansäure: 0,56 g Lacton lieferten 0,55 g Hydrazid (74 % d.Th.) Schmp. $105,5 - 106,5^{\circ}$, aus Essigester rekristallisiert (Lit. $105 - 106^{\circ}$ ⁽¹³⁾).

δ -Valerolacton ist nicht beständig. Nach einigen Tagen scheiden sich feste Polyester ab.

3) ϵ -Caprolacton

Die Oxydation von Cyclohexanon mit Perbenzoesäure erbrachte ϵ -Caprolacton.

a) Perbenzoesäure: Darstellung nach der Vorschrift von G. Braun ⁽⁵⁶⁾. Ausbeute: 78 %.

b) Zur Oxydation des Cyclohexanons wurde das Verfahren von S.L. Friess ⁽¹⁴⁾ geringfügig abgeändert: 9,8 g Cyclohexanon (0,1 Mol) blieben mit einer Lösung von 0,12 Mol Perbenzoesäure in 250 ml feuchtem Chloroform über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Überschüssige Persäure und Benzoesäure wurden mit 10-%iger eiskalter Sodalösung mehrmals extrahiert. Die gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde vom Chloroform befreit, der Rückstand wurde fraktioniert. Sdp. 104 - 106°/ 10 Torr. Ausbeute: 8,4 g (74 %); Schmp. +5°. Äquivalenttitration: 115,0 (theor. 114,1).

0,64 g Lacton ergaben mit Hydrazinhydrat 0,79 g Hydrazid der ϵ -Hydroxycapronsäure (97 %); rekrist. aus Essigester, Schmp. 114,5 - 116° (Lit. 114 - 115° ⁽⁴⁷⁾).

Monomeres ϵ -Caprolacton ist nicht beständig. Nach achttägigem Stehen im Eisschrank waren 40 % eines Präparates polymerisiert; dieser Befund ist jedoch nicht reproduzierbar.

In Zusammenhang mit kinetischen Experimenten wurde mit ϵ -Caprolacton noch folgender Versuch unternommen: 14,7 g Cyclohexanon (0,15 Mol) wurden, wie oben beschrieben, mit Perbenzoesäure oxydiert. Das rohe Caprolacton wurde mit einer Lösung von 6 g Natriumhydroxyd (0,15 Mol) in 240 ml 75-%igem Methanol bei 0° versetzt. Nach 3 Minuten wurde das Gemisch auf 50 g pulverisiertes Trockeneis gegossen. Die schwach saure Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Eiswasser verdünnt, schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem Ätherextrakt konnten 2,0 g ϵ -Hydroxycapronsäuremethylester, Sdp. 116 - 118°/12 Torr isoliert werden.

4) Heptanolid-(7,1)

Die nachstehende Vorschrift folgt einem Verfahren von W.D. Emmons ⁽²⁸⁾ zur Oxydation von Ketonen mit Pertrifluoressigsäure. Das Anhydrid der Trifluoressigsäure war aus letzterer durch Wasserentzug mit Phosphorpentoxyd zugänglich ⁽⁵⁷⁾. Cycloheptanon stand aus der Cyclisierung von Korksäuredinitril und aus der Ringerweiterung von Cyclohexanon mit Diazomethan zur Verfügung.

a) Pertrifluoressigsäure

Zu einer gerührten, eisgekühlten Mischung von 2,05 ml 90-%igem Wasserstoffperoxyd (75 mMol) und 50 ml Methylenchlorid wurden im Verlauf von 20 Minuten 13,0 ml Trifluoressigsäureanhydrid (90 mMol) getropft. Das Rühren wurde daraufhin eingestellt, die Kühlung entfernt. Nach 30 Minuten wurde ein Persäure-Gehalt von 65 mMol jodometrisch bestimmt.

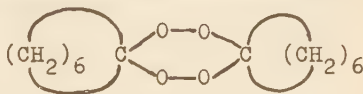
b) Heptanolid-(7,1)

In einer Lösung von 6,2 g Cycloheptanon (55 mMol) in 80 ml Methylenchlorid wurden 35 g fein gepulvertes sekundäres Natriumphosphat (8 Stunden bei 160° getrocknet) durch kräftiges Rühren suspendiert. Unter Eiskühlung wurde die Lösung der Persäure (65 mMol) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Suspension wurde 3 Stunden bei Eistemperatur und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Verdampfungsverlust an Methylenchlorid wurde von Zeit zu Zeit ergänzt. 4,5 mMol Persäure blieben unverbraucht. Die Salze wurden abfiltriert und gewaschen, das Filtrat 2 mal mit eiskalter Bicarbonatlösung und anschließend mit Wasser extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde vom Methylenchlorid befreit. Bei der Destillation des Rückstandes gingen bis zu einer Badtemperatur von 150° bei 76 - 88°/11 Torr 4,78 g über. Rohausbeute: 68 %. Im Kolben blieben 0,92 g teilweise kristallisierter Rückstand (siehe unten). Eine Äquivalenttitration ergab für das Rohprodukt einen Gehalt von etwa 92 % Lacton. Bei einem Versuch, nicht umgesetztes Cycloheptanon durch Umsetzung mit Girards Reagens T zu entfernen, konnte kein Heptanolid zurückgewonnen werden. Das Präparat wurde daraufhin mit der Ausbeute aus anderen Ansätzen vereinigt und durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt. Sdp. 80 - 82°/11 Torr. Äquivalenttitration 126,7 (theor. 128,2).

(HO 6) 4,234 mg Subst., 10,15 mg CO₂, 3,43 mg H₂O
C₇H₁₂O₂ (128,2) Ber. C 65,59 H 9,44
Gef. C 65,43 H 9,07

0,52 g Heptanolid ergaben mit Hydrazinhydrat 0,65 g Hydrazid der ω -Hydroxy-heptansäure (quantitativ). Schmp. roh 118 - 120°, rekrist. aus Essigester 122 - 123° (Lit. 123° (13)); das Präparat gab mit einem authentischen (Darstellung S. 42) keine Schmelzpunktsdepression.

Aus dem Rückstand der Rohdestillation (0,92 g) wurden durch Kristallisation aus Methanol 0,42 einer Substanz Schmp. 99 - 100° isoliert, die sich durch Verpuffen beim trockenen Erhitzen als Peroxyd zu erkennen gab. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung sprechen für ein dimeres Peroxyd des Cycloheptanon der nebenstehenden Konstitution.



(HO 5) 4,500 mg Subst., 10,82 mg CO₂, 3,74 mg H₂O
 C₁₄H₂₄O₄ (256,4) Ber. C 65,59 H 9,44
 Gef. C 65,62 H 9,30

Molekulargewicht nach Rast (Kampher): 234

W. Diltthey, M. Inckel und H. Stephan (58) beschrieben die dimeren Peroxyde des gleichen Bauprinzips von Cyclohexanon, Cycloheptanon und anderen Ketonen. Ein Handversuch, bei dem Cycloheptanon nach der dort wiedergegebenen Vorschrift mit einem Gemisch von Acetanhydrid, konz. Schwefelsäure und Perhydrol oxydiert wurde, lieferte in guter Ausbeute ein Peroxyd, das mit dem oben beschriebenen identisch ist.

5) Octanolid-(8,1)

Die Darstellungsvorschrift für Heptanolid-(7,1) läßt sich ohne Abänderung auf Octanolid-(8,1) übertragen. 12,6 g Cyclooctanon (100 mMol) wurden mit 128 mMol Pertrifluoressigsäure in 160 ml Methylenchlorid unter Zusatz von 70 g fein pulverisiertem sekundärem Natriumphosphat wie oben beschrieben umgesetzt. Die Destillation des Umsetzungsproduktes brachte 10,2 g rohes Lacton, Sdp. 72 - 90°/11 Torr und 2,2 g nicht weiter untersuchten Rückstand (braunes, viskoses Öl); Badtemperatur bis 150°. Die Äquivalenttitration zeigte,

daß das Präparat noch etwa 4 % Nichtverseifbares (Cyclooctanon) enthielt, die sich durch fraktionierte Destillation nicht entfernen ließen und somit eine verlustreiche Reinigung mit Girards Reagens T notwendig machten (59):

10,0 g rohes Octanolid wurden mit 7,6 ml Eisessig, 4,0 Girards Reagens T und 100 ml Methanol 150 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen mit 400 ml Wasser wurden 90 % der Essigsäure durch Zugabe von 6,3 g wasserfreier Soda neutralisiert. Das Lacton wurde aus der wäßrigen Lösung mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde mit eiskalter Bicarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der Rückstand wurde fraktioniert. Ausbeute an reinem Lacton: 6,7 g (67 %). Sdp. 72 - 73°/11 Torr. Äquivalenttitration 141,1 (theor. 132,2).

(HO 4) 2,984 mg Subst., 7,444 mg CO₂, 2,587 mg H₂O
C₈H₁₄O₂ (142,2) Ber. C 67,57 H 9,92
Gef. C 68,08 H 9,92

0,398 g Lacton ergaben 0,475 g Hydrazid der ω-Hydroxyoctansäure (96 %). Schmp. 126 - 128°_{roh}, rekrist. aus Essigester 131 - 132° (Lit. 130,5 - 132° (15)). Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat zeigte keine Depression.

Die zur Identifizierung der 8- und 9-gliedrigen Lactone notwendigen Hydrazide der ω-Hydroxysäuren wurden auf folgendem unabhängigen Weg dargestellt: Die Halbester von Kork- und Azelainsäure wurden über ihre Silbersalze mit Brom zu den Estern der ω-Bromheptan- bzw.-octansäure abgebaut, die mit Natriumacetat in Eisessig in die ω-Acetoxysäuren umgesetzt wurden. Diese lieferten beim Kochen mit methanolischer Salzsäure die Methylester der ω-Hydroxysäuren, deren Hydrazinolyse zu den Hydraziden führte.

6) Nonanolid-(9,1)

a) ω-Bromnonansäure

Sebazinsäure-halbester wurde durch Veresterung von Sebazinsäure mit wenig Äthanol und fraktionierte Destillation

des Gemisches aus Halbester und Diester gewonnen (60). Der geschmolzene Halbester wurde mit einer wäßrigen Suspension von Silberoxyd zum Silbersalz des Halbesters umgesetzt (61); Ausbeute 95 %. Der Brom-Abbau des scharf getrockneten, fein pulverisierten Silbersalzes führte zum Ester der ω -Brom-nonansäure (61); Ausbeute 62 %. ω -Brom-nonansäureester wurde mit einer 3-%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zur ω -Brom-nonansäure verseift (61); Schmp. 34° ; Ausbeute 84 %.

b) Nonanolid-(9,1)

Die Cyclisierung der ω -Brom-nonansäure folgte im Wesentlichen dem Verfahren von H. Hunsdiecker und H. Erlbach (12). In einem 10-Liter-Kolben mit Verdünnungsaufsatz, Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 400 g getrocknetes, gekörntes Kaliumcarbonat und 6 Liter über Kaliumcarbonat getrocknetes Methyläthylketon vorgelegt. Der Kolben wurde durch ein über ein Kontaktthermometer gesteuertes Wasserbad auf 87° geheizt (Sdp. Methyläthylketon 79°). Dazu wurde im Verlauf von etwa 120 Stunden eine Lösung von 50 g Bromnonansäure (0,21 Mol) in 1 Liter Methyläthylketon über den Verdünnungsaufsatz eingetropft. Ein 24-stündiges Rückflußkochen schloß sich an. Nach dem Erkalten wurden überschüssiges Kaliumcarbonat und entstandenes Kaliumbromid abgesaugt und mit Lösungsmittel gewaschen. Das Methyläthylketon wurde, zuletzt im Vakuum, abdestilliert, der Rückstand in 300 ml Petroläther ($35 - 60^{\circ}$) aufgenommen. Dabei schieden sich linearpolymerische Produkte und etwas Kaliumbromid ab. Nach Filtration wurde der Petroläther abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterzogen. Zunächst gingen zwischen 70 und $80^{\circ}/10$ Torr etwa 10 g Kondensationsprodukte des Lösungsmittels über. Zwischen 80 und 95° folgte die Hauptmenge des Lactons. Es hinterblieben etwa 10 g Rückstand.

Der Vorlauf der Rohdestillation wurde mit dem doppelten Volumen Methanol versetzt und auf -78° gekühlt. Dabei kristallisierten noch etwa 2 g Lacton aus, die zusammen mit der Hauptmenge erneut fraktioniert wurden. Sdp. $84 - 87^{\circ}/10$ Torr; Ausbeute: 16,1 g (48,4 %). Um das Lacton von den letzten

Verunreinigungen zu befreien, wurde es 3 mal aus dem doppelten Volumen Methanol bei -50 bis -60° umkristallisiert und schließlich fraktioniert. Sdp. $85 - 86^{\circ}/10$ Torr; Schmp. 31° (Lit. $31 - 31,5^{\circ}$ (12)).

Der Rückstand der Rohdestillation wurde aus Methanol umkristallisiert. Dabei konnten $6,2$ g einer Substanz vom Schmp. $57 - 58^{\circ}$ isoliert werden. Offenbar war in einer Ausbeute von $18,7\%$ dimeres Lacton entstanden (nach Stoll (10) Schmp. $56 - 57^{\circ}$).

(HO 3)	$4,013$ mg Subst.,	$10,185$ mg CO_2 ,	$3,650$ mg H_2O
	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (312,4)	Ber. C $69,19$	H $10,32$
		Gef. C $69,26$	H $10,17$

7) Decanolid-(10,1)

Decanolid-(10,1) wurde durch Umsetzung von ω -Brom-decansäure mit Kaliumcarbonat dargestellt. Letztere war durch Brom-Abbau des Silbersalzes von Undecandisäure-halbesther zugänglich.

a) Undecandisäure-dimethylester

Zu einer aus 15 g Natrium ($0,65$ GA), 120 g Malonester ($0,75$ Mol) und 400 ml abs. Alkohol bereiteten Lösung von Natrium-malonester wurden 146 g ω -Brom-nonansäureäthylester ($0,55$ Mol, Darst. S. 43) eingetropft. Die Mischung blieb über Nacht stehen, anderntags wurde sie 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung brachte 177 g Tricarbonsäureester (92%), Sdp. $168 - 174^{\circ}/0,2$ Torr, die mit 70 g Natriumhydroxyd ($1,75$ Mol) in 300 ml 50% igem Methanol verseift wurden. Die durch Ansäuern freigesetzte Tricarbonsäure wurde mit Methylenchlorid extrahiert (114 g, 87%) und roh i.V. bei 150° decarboxyliert. Die rohe Undecandisäure ($89,5$ g, 94%) wurde mit Methanol verestert: 80 g Undecandisäure-dimethylester (80%), Sdp. $165^{\circ}/12$ Torr.

b) ω -Brom-decansäure

Bei der Umsetzung von Undecansäuredimethylester mit einer äquivalenten Menge Bariumhydroxyd in Methanol fiel das darin unlösliche Bariumsalz des Halbesters an, das mit wäßriger Salzsäure 82 % Ausbeute an freiem Halbester lieferte ⁽⁶¹⁾. Dessen in 89 % Ausbeute angefallenes Silbersalz wurde mit Brom zum ω -Brom-decansäuremethylester abgebaut (59 %); Sdp. 104 - 105°/0,5 Torr. Verseifung mit Bromwasserstoff in Eisessig führte zur ω -Bromdecansäure (91 %), Schmp. 41° (Lit. 43° ⁽⁶¹⁾).

c) Decanolid-(10,1)

20,6 g ω -Brom-decansäure wurden in der auf S. 43 beschriebenen Weise mit 200 g Kaliumcarbonat in 6 l Methyläthylketon cyclisiert. Eintropfzeit 110 Stunden. Aufarbeitung analog S. 43. Ausbeute: 11,7 g (85 %), Sdp. 97 - 100°/12 Torr. Ein dimeres Lacton wurde nicht gefaßt, Polyester traten nur in geringer Menge auf. Zur Reinigung wurde das Lacton 2 mal aus der dreifachen Menge Methanol bei -45° umkristallisiert und anschließend fraktioniert. Sdp. 100°/10 Torr.

8) Undecanolid-(11,1)

Bromwasserstoffanlagerung an Undecylensäure führte zur ω -Bromundecansäure, die zum Lacton cyclisiert wurde.

a) ω -Brom-undecansäure (62, 63)

In eine Lösung von 250 g Undecylensäure (1,36 Mol) in 1,2 l Petroläther (35 - 60°) wurde Bromwasserstoff geleitet. (aus Tetralin und Brom entwickelt, mit Tetralin und einer Suspension von rotem Phosphor in Bromwasserstoffsäure gewaschen) Kühlung mit Eis/Kochsalz hielt die Temperatur unter + 10°. Die Addition des Bromwasserstoffs wurde durch Bestrahlung mit einer UV-Tauchlampe und durch Zutropfen einer Lösung von 10 g Dibenzoylperoxyd in 30 ml Benzol katalysiert. Die mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung schied beim Abkühlen auf -15° die Hauptmenge der ω -Bromundecansäure aus. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen eine zweite Fraktion. Die im

Exsiccator über Kaliumhydroxyd von Bromwasserstoff befreite Säure wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 51 - 51,5° (Lit. 50° (61)). Ausbeute: 275 g (77 %).

b) Undecanolid-(11,1)

Cyclisierung und Aufarbeitung analog S. 43; 21,2 g Brom-undecansäure, 200 g Kaliumcarbonat, 5,5 l Methyläthylketon; Eintropfzeit 70 Stunden. Ausbeute: 12,6 g (87 %); Sdp. 71 - 74°/0,2 Torr. Das Lacton wurde durch zweimalige Kristallisation aus der dreifachen Menge Methanol bei -45° und anschließende fraktionierte Destillation gereinigt; Sdp. 116°/10 Torr.

9) Dodecanolid-(12,1)

Durch Malonestersynthese wurde aus ω -Bromundecansäureäthylester Brassylsäure dargestellt. Die daraus durch Brom-Abbau zugängliche ω -Bromdodecansäure wurde zum Lacton cyclisiert.

a) ω -Brom-undecansäure-äthylester (63)

Die Bromwasserstoffanlagerung an Undecylensäure-äthylester verlief wie die an die freie Säure (S. 45). 350 g Undecylenester (1,65 Mol) erbrachten 455 g ω -Brom-undecansäure-äthylester (94 %), Sdp. 182 - 185°/12 Torr.

b) Brassylsäure-dimethylester (63)

Die Malonestersynthese ging von 293 g Bromundecanester aus (1 Mol) und lieferte 198 g rohe Brassylsäure (82 %), die mit Methanol verestert wurden: 178 g Brassylsäuredimethylester (81 %), Sdp. 152 - 156°/0,4 Torr, Schmp. 32 - 33°.

c) ω -Bromdodecansäure

Durch Verseifung des Brassylsäuredimethylesters mit Bariumhydroxyd analog S. 45 erhaltener Halbester (94 %) wurde mit Silberoxyd umgesetzt: 90 % Silbersalz des Halbesters. Der Brom-Abbau verlief mit 58 % Ausbeute, die Ver-

seifung zur freien Säure (Bromwasserstoff in Eisessig) mit 80 %. ω -Brom-dodecansäuremethylester: Sdp. 128 - 130°/0,5 Torr. ω -Brom-dodecansäure: Schmp. 55° (Lit. 53° (61)).

d) Dodecanolid-(12,1)

Cyclisierung und Aufarbeitung analog S. 43; 38 g Säure, 300 g Kaliumcarbonat, 6 l Methyläthylketon; Eintropfzeit 105 Stunden. 21,4 g Lacton (79 %), Sdp. 104 - 106°/0,5 Torr. Das Lacton wurde 2 mal aus der dreifachen Menge Methanol bei - 40° umkristallisiert und anschließend fraktioniert; Sdp. 130°/10 Torr.

10) Tridecanolid-(13,1)

Undecylenester wurde zum Undecenol reduziert. Umsetzung mit Phosphortribromid führte zum Undecylenbromid, das in der Malonestersynthese Tridecensäure lieferte. Die daraus durch Bromwasserstoffanlagerung zugängliche ω -Brom-tridecansäure wurde zum Lacton cyclisiert.

a) Undecenol-(1,11) (64)

Ein 2-Liter-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Hershberggrührer wurde mit 500 ml abs. Äthanol und 100 g Undecylensäure-äthylester (über Kaliumcarbonat getrocknet) beschickt. Indie schwach erwärmte, turbinierte Lösung wurden innerhalb von 10 Minuten 50 g Natrium eingetragen. Nach der völligen Auflösung des Natriums wurde das Gemisch in Wasser gegossen, der Alkohol abgetrieben. Das als ölige Schicht abgeschiedene Undecenol wurde in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers destilliert. Sdp. 128 - 129°/11 Torr; Ausbeute 49 g (61 %)

b) Undecenylbromid-(1,11) (65)

Eine auf -5° gekühlte Lösung von 57 g Undecenol (0,33 Mol) in 100 ml abs. Toluol wurde langsam mit 33 g Phosphortribromid (0,37 Mol) in 100 ml abs. Toluol versetzt.

Das Gemisch blieb über Nacht bei Raumtemperatur stehen und wurde dann 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die von der abgeschiedenen phosphorigen Säure abdekantierte Toluol-Phase wurde i.V. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung entsäuert und mit Wasser gewaschen. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand i.V. destilliert. Sdp. $127 - 130^{\circ}/12$ Torr. Ausbeute 34,5 g (44 %).

c) Tridecensäure-(1,13) (65)

Zu einer aus 4,15 g Natrium (0,18 GA), 36 g Malonester (0,22 Mol) und 180 ml abs. Äthanol bereiteten Lösung von Natriummalonester wurden 34,5 g Undecenylbromid getropft. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde anderntags 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit: 40,3 g Malonesteraddukt (88 %), Sdp. $142 - 144^{\circ}/0,5$ Torr.

Das Malonesteraddukt (0,129 Mol) wurde mit 28 g Kaliumhydroxyd (0,5 Mol) in 250 ml Methanol durch 6-stündiges Rückflußkochen verseift. Die Hauptmenge des Methanols wurde abgezogen; nach Zugabe von Wasser wurde angesäuert. Die ausgefallene Säure wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Weiße Nadeln vom Schmp. $112 - 114^{\circ}$. Die rohe Säure wurde i.V. bei 150° decarboxyliert. Der Rückstand wurde destilliert. Sdp. $135^{\circ}/0,3$ Torr. Ausbeute 24,0 g (88 %), Schmp. $38 - 39^{\circ}$.

d) ω -Bromtridecensäure

Die Bromwasserstoffanlagerung an Tridecensäure verlief analog S. 45. 20,2 g ω -Bromtridecensäure (61 %), Schmp. 57° (Lit. 58° (61)).

e) Tridecanolid-(13,1)

Cyclisierung und Aufarbeitung analog S. 43; 20,2 g ω -Brom-tridecensäure, 200 g Kaliumcarbonat in 6 l Methyl-äthylketon; Eintropfzeit 60 Stunden. 12,8 g Lacton (87 %), Sdp. $97 - 99^{\circ}/0,2$ Torr. Das Lacton wurde 2 mal aus der drei-

fachen Menge Methanol bei -30° umkristallisiert und anschließend fraktioniert. Sdp. $143^{\circ}/10$ Torr. Schmp. 28° (Lit. $27,5^{\circ}$).

11) Pentadecanolid-(15,1), (Exaltolid)

Ein Präparat der Fa. Firmenich & Cie, Genf, wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus der dreifachen Menge Methanol bei -25° und anschließende Destillation gereinigt; Sdp. $126^{\circ}/0,2$ Torr; Schmp. 37° .

12) n-Caprone-säure-n-butylester (66)

58 g Caprone-säure wurden mit 300 ml n-Butanol um 2 ml konz. Schwefelsäure 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, in Äther aufgenommen, mit Soda-lösung entsäuert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Äther abgezogen, der Rückstand i.V. fraktioniert. Sdp. $82 - 84^{\circ}/10$ Torr. Ausbeute 55 g (85 %). Der Ester wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt.

B) Messung der Dipolmomente

Die Molpolarisation der Lactone wurde durch Messung der Dielektrizitätskonstanten ihrer benzolischen Lösung ermittelt.

1) Beschreibung der Apparatur

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit einer nach dem Prinzip der Doppelspannungsteilerschaltung arbeitenden Meßbrücke mit einer Oszillatorfrequenz von 1 MHz gemessen (67). Als Meßzelle diente ein doppelwandiger, thermostatisierbarer Kondensator von 40 pF Luftkapazität mit vergoldetem und hochpoliertem Innenraum. Die Meßzelle wurde durch einen Ulthar-thermostaten auf eine Temperatur von $25 \pm 0,01^{\circ}$ gebracht. Als Substitutionskondensator im Meßzweig diente ein Präzisions-

instrument von 40 pF bei einer Ablesegenauigkeit von 5×10^{-4} pF. Als Nullinstrument wurde ein Siemens-Lichtmarken-Galvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von 10^{-8} A verwendet.

2) Messung der Dielektrizitätskonstanten

Reinbenzol wurde mehrere Stunden im Umlauf über Natrium getrocknet ⁽⁶⁸⁾ und aus einer Wägebürette in die Meßzelle eingefüllt. Nach Erreichung der Temperaturkonstanz wurde der Anfangswert für das reine Lösungsmittel abgelesen (Kontrollmessung). In die wieder entleerte Meßzelle wurden dann 18 - 20 g Benzol eingewogen und damit erneut der Eichwert für reines Benzol ermittelt. Für die Dielektrizitätskonstante des reinen Benzols wurde der Wert $\epsilon = 2,2726$ bei 25° zugrundegelegt ⁽⁶⁹⁾.

Darauf wurde das zu messende Lacton aus einer Wägebürette in 4 bis 7 Anteilen bis zu einer Endkonzentration von $\gamma_2 = 0,015$ eingewogen (die festen Lactone mit 10 und 14 Ringgliedern wurden in benzolischer Lösung eingewogen; Pentadecanolid-(15,1) wurde fest eingewogen und in der Zelle gelöst). Nach jedem Zusatz wurde durchgemischt und 15 Minuten temperiert, ehe der Kondensatorabgleich vorgenommen wurde. Der Abgleich wurde nach neuerlichem Umschütteln kontrolliert. Bei mehreren Lactonen wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten durch eine zweite Meßserie überprüft. Eine lineare Eichskala gestattete die Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten unmittelbar aus den Skalenteilen des Substitutionskondensators; 1 Skalenteil $\sim \epsilon = 6,31 \times 10^{-5}$

Die DK/Konzentrationskurven verliefen im Meßbereich linear.

3) Bestimmung der Dichten⁺⁾

Die Dichten von jeweils 4 benzolischen Lösungen der Lactone bis zu einer Konzentration von etwa 1,5 Mol-%

⁺⁾ Für die Messung der Dichten danke ich Frl. I. Ziegler

wurden pyknometrisch ermittelt. Die Dichte/Konzentrationskurven erwiesen sich in diesem Bereich als linear.

4) Auswertung der DK-Messungen

Die Molpolarisation der Lactone bei unendlicher Verdünnung wurde nach dem Näherungsverfahren von G. Hedestrand errechnet (70, 71):

$$P_{2\infty} = \frac{3M_1}{d_1(\epsilon_1+2)^2} \left(\frac{\Delta\epsilon}{\rho_2} \right)_{\infty} + \frac{(\epsilon_1-1)}{(\epsilon_1+2)} \left[\frac{M_2}{d_1} - \frac{M_1}{d_1^2} \left(\frac{\Delta d}{\rho_2} \right) \right]$$

Darin bedeuten M_1 und M_2 die Molekulargewichte von Lösungsmittel und Lacton, ϵ_1 und d_1 Dielektrizitätskonstante und Dichte des Lösungsmittels, $(\Delta\epsilon/\rho_2)_{\infty}$ und $(\Delta d/\rho_2)$ die Steigungen von DK/Molenbruch- und Dichte/Molenbruch-Funktion. Einsetzen der Werte von Benzol bringt die Gleichung in die folgende Form:

$$P_{2\infty} = 14,693(\Delta\epsilon/\rho_2)_{\infty} + 0,3409 \cdot M_2 - 30,49(\Delta d/\rho_2)$$

Die Werte von $(\Delta\epsilon/\rho_2)_{\infty}$ und $(\Delta d/\rho_2)$ wurden graphisch ermittelt. Zur Errechnung der Dipolmomente wurde die Debye'sche Gleichung in der vereinfachten Form zugrunde gelegt:

$$= 0,01281 \sqrt{(P_2 - R_D) T}$$

Die Werte für die Molrefraktion R_D wurden aus den Inkrementen errechnet (72). Von 2 Lactonen (γ -Butyrolacton und Undecanolid) wurden die Molrefraktionen experimentell ermittelt. Sie stimmten mit den errechneten befriedigend überein.

5) Beispiel für die Auswertung einer DK-Messung

$$\delta\text{-Valerolacton } (C_5H_8O_2) \quad M_2 = 100,114$$

Ermittlung von $(\Delta\epsilon/\rho_2)_{\infty}$:

$$\text{Einwaage Benzol: } 18,923 \text{ g} = 0,2422 \text{ Mol; } \epsilon = 2,2726$$

Die graphische Auswertung (Diagramm S. 53) ergibt für die Steigung der DK/Molenbruch-Funktion $(\Delta\epsilon/\rho_2)_{\infty} = 24,64$; die Meßwerte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Einwaage Lacton mg	Molen- bruch γ_2	Kondensator- abgleich Skalenteile	ΔE Skalenteile $\cdot 6,31 \cdot 10^{-5}$	E
46,3	0,001905	762	0,04808	2,3207
93,6	003846	1521	09598	3686
152,1	006233	2456	15497	4276
198,7	008127	3195	20160	4742
246,4	010057	3939	24855	5212
312,7	012732	4969	31354	5861

Ermittlung von $(\Delta d/\gamma_2)$:

Konzentration γ_2	Volumen cm^3	Masse g	Dichte g/cm^3
0,005592	15,010	13,1350	0,87509
009639	15,027	1655	612
013411	14,973	1331	711
015551	14,971	1396	767

Die graphische Auswertung (Diagramm S. 54) ergibt für die Steigung der Dichte-Molenbruchfunktion $(\Delta d/\gamma_2) = 0,2582$

Durch Einsetzen in die Hedestrandformel ergibt sich für die Molpolarisation

$$P_2 = 388,29$$

Berechnung der Molrefraktion R_D :

Bindungsinckremente:	Estergruppe (C=O) + 2 (C-O)	6,189
	(C-C) im 6-gliedr. Ring	1,27
	(C-H)	1,676

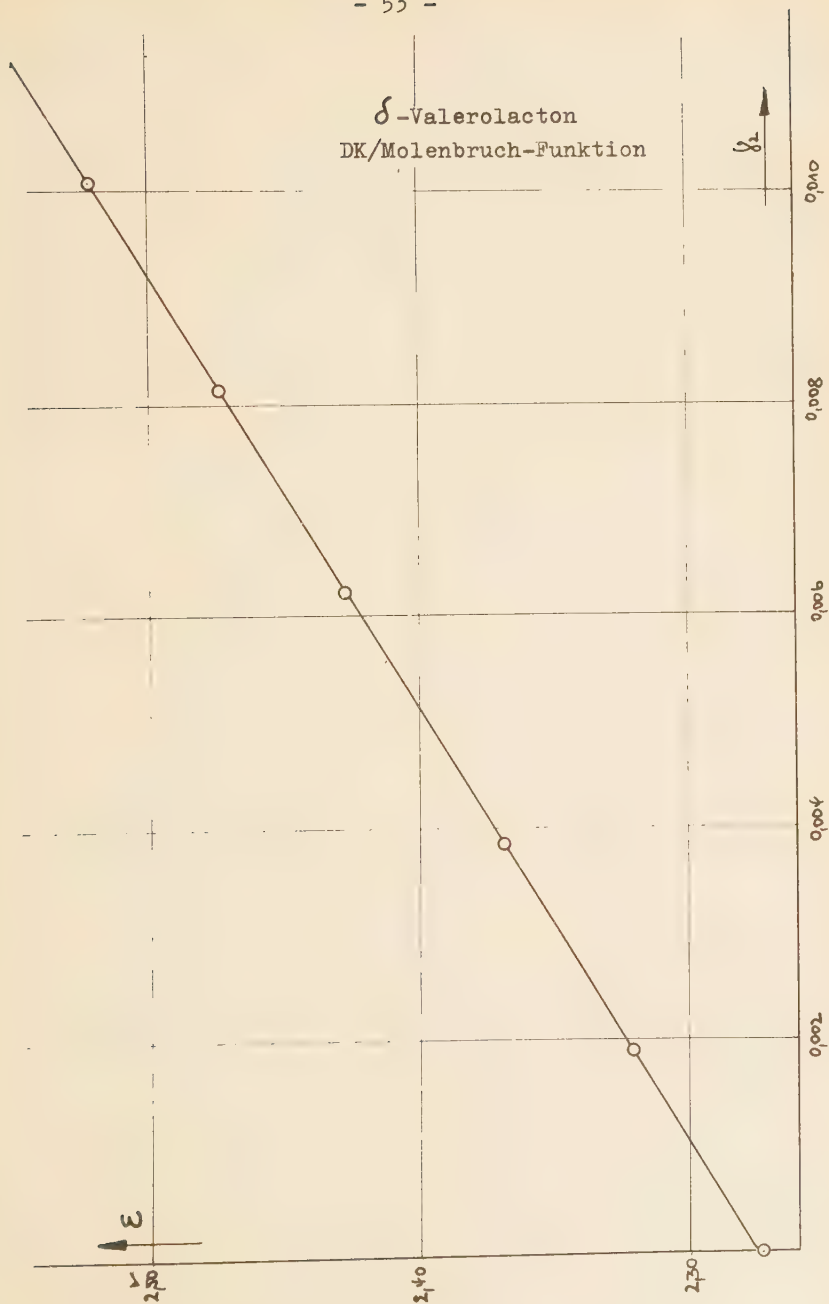
Für das δ -Valerolacton resultiert eine Molrefraktion von

$$R_D = 24,677$$

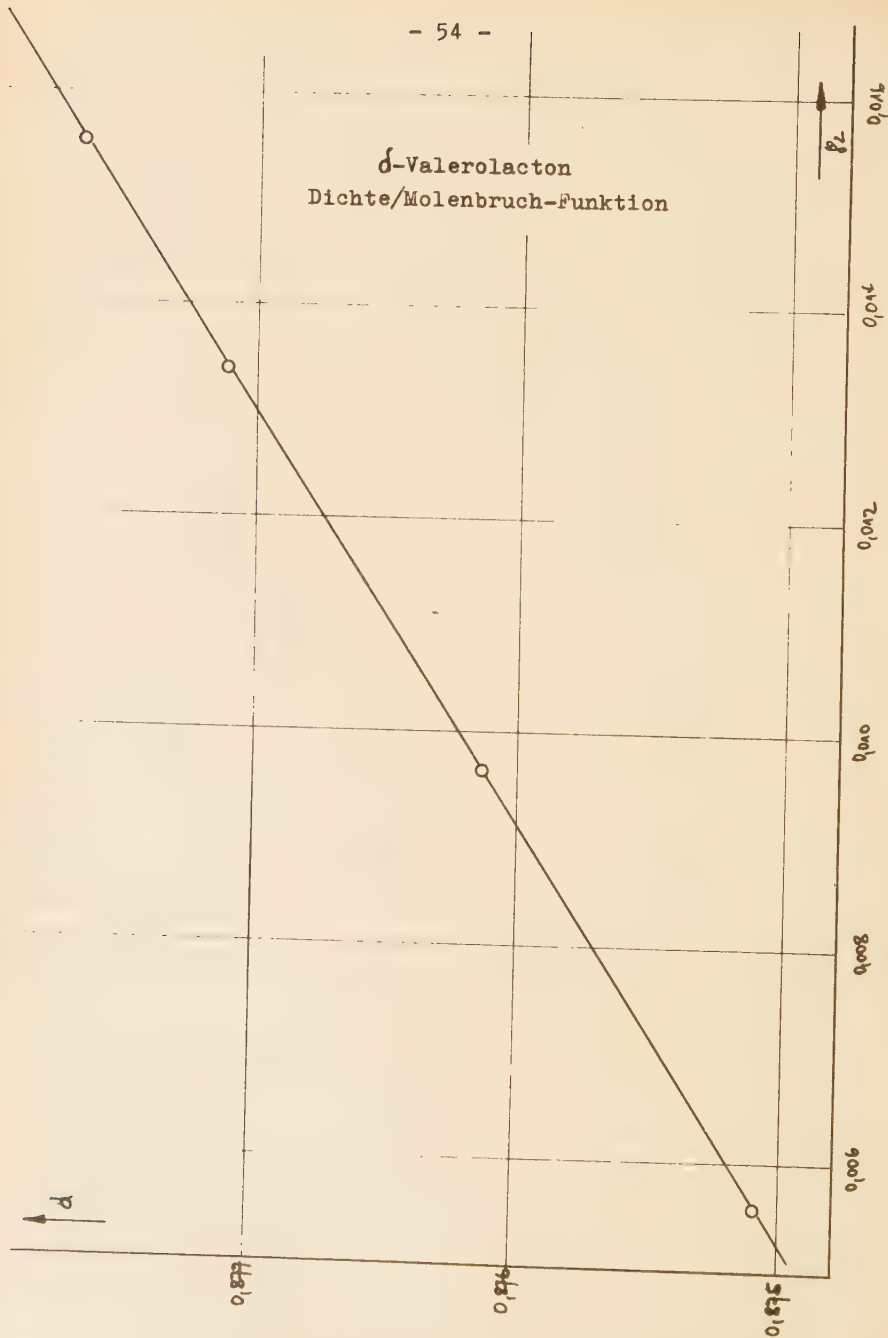
Durch Einsetzen dieser Werte von P_2 und R_D in die Debye'sche Formel resultiert für das δ -Valerolacton ein Dipolmoment von

$$\mu = 4,22 \text{ D}$$

δ -Valerolacton
DK/Molenbruch-Funktion



δ -Valerolacton
Dichte/Molenbruch-Funktion



6) Meßergebnisse

Lacton	DK-Messung		Dichte-Messung	
	$\gamma_2 \cdot 10^3$	ϵ	$\gamma_2 \cdot 10^3$	d
γ -Butyrolacton	2,555	2,3316	6,081	0,87501
$C_4H_6O_2$ (86,09)	5,202	3936	10,124	606
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 23,19$	7,366	4435	12,828	674
$(\Delta d/\gamma_2) = 0,2579$	9,032	4818	15,970	758
$P_{2\infty} = 342,191$	11,997	5502		
$R_D = 20,025$	2,759	3373		
$\mu = 4,092 D$	5,553	4027		
	9,746	4998		
δ -Valerolacton	1,906	2,3207	5,592	0,87509
$C_5H_8O_2$ (100,11)	3,846	3686	9,639	612
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 24,64$	6,233	4276	13,411	711
$(\Delta d/\gamma_2) = 0,2582$	8,127	4742	15,551	767
$P_{2\infty} = 388,292$	10,057	5212		
$R_D = 24,677$	12,732	5861		
$\mu = 4,218 D$				
ϵ -Caprolacton	1,770	2,3166	6,777	0,87545
$C_6H_{10}O_2$ (114,14)	3,466	3608	9,035	604
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 25,49$	6,012	4259	12,347	695
$(\Delta d/\gamma_2) = 0,2684$	8,489	4894	14,495	753
$P_{2\infty} = 405,251$	10,867	5503		
$R_D = 29,429$				
$\mu = 4,446 D$				
Heptanolid-(7,1)	1,483	2,3002	3,553	0,87456
$C_7H_{12}O_2$ (128,17)	3,454	3375	6,809	548
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 18,955$	5,597	3769	10,220	642
$(\Delta d/\gamma_2) = 0,2811$	7,783	4190	13,625	739
$P_{2\infty} = 313,627$	10,814	4775		
$R_D = 34,041$	13,786	5360		
$\mu = 3,698 D$				

Lacton	DK-Messung		Dichte-Messung	
	$\rho_2 \cdot 10^3$	ϵ	$\rho_2 \cdot 10^3$	d
Octanolid-(8,1)	4,433	2,3032	2,942	0,87398
$C_8H_{14}O_2$ (142,19)	7,117	3217	6,017	489
$(\Delta\epsilon/\rho_2)_\infty = 6,918$	10,603	3458	8,277	537
$(\Delta\lambda/\rho_2) = 0,2640$	14,450	3727	11,351	625
$P_{2\infty} = 142,071$	19,170	4054		
$R_D = 38,725$	1,679	2840		
$\mu = 2,248 D$	3,937	2995		
	6,580	3185		
Nonanolid-(9,1)	1,491	2,2808	3,235	0,87435
$C_9H_{16}O_2$ (156,22)	2,699	2879	6,067	506
$(\Delta\epsilon/\rho_2)_\infty = 5,501$	4,569	2982	8,652	576
$(\Delta\lambda/\rho_2) = 0,2581$	6,865	3106	10,679	613
$P_{2\infty} = 126,213$	9,063	3226		
$R_D = 43,373$	11,529	3357		
$\mu = 2,013 D$	13,905	3483		
Decanolid-(10,1)	1,003	2,2776	2,399	0,87413
$C_{10}H_{18}O_2$ (170,24)	2,485	2852	5,855	503
$(\Delta\epsilon/\rho_2)_\infty = 4,785$	4,082	2938	8,492	571
$(\Delta\lambda/\rho_2) = 0,2578$	6,042	3042	11,080	639
$P_{2\infty} = 120,481$	8,131	3149		
$R_D = 48,021$	10,096	3252		
$\mu = 1,883 D$	12,364	3372		
Undecanolid-(11,1)	1,470	2,2793	1,883	0,87396
$C_{11}H_{20}O_2$ (184,27)	4,164	2917	4,282	454
$(\Delta\epsilon/\rho_2)_\infty = 4,643$	6,825	3042	6,892	517
$(\Delta\lambda/\rho_2) = 0,2420$	10,007	3191	8,304	551
$P_{2\infty} = 123,653$	12,648	3316		
$R_D = 52,669$	19,279	3620		
$\mu = 1,864 D$	1,383	2787		
	2,820	2854		
	4,170	2919		
	6,999	3048		
	12,072	3289		
	17,055	3517		

Lacton	DK-Messung		Dichte-Messung	
	$\gamma_2 \cdot 10^3$	ϵ	$\gamma_2 \cdot 10^3$	d
Dodecanolid-(12,1)	2,895	2,2862	2,440	0,87414
$C_{12}H_{22}O_2$ (198,30)	5,660	2995	5,036	476
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 4,623$	8,382	3114	8,340	555
$(\Delta d/\gamma_2) = 0,2374$	11,170	3234	9,683	584
$P_{2\infty} = 128,293$	13,541	3353		
$R_D = 57,317$				
$\mu = 1,863$ D				
Tridecanolid-(13,1)	0,876	2,2764	1,532	0,87386
$C_{13}H_{24}O_2$ (212,32)	1,621	2798	4,090	443
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 4,585$	2,621	2845	7,433	524
$(\Delta d/\gamma_2) = 0,2336$	3,785	2894	10,320	585
$P_{2\infty} = 132,633$	5,136	2959		
$R_D = 61,965$	7,358	3066		
$\mu = 1,859$ D	10,873	3224		
	15,641	3448		
Pentadecan.- (15,1)	2,439	2,2838	1,878	0,87386
$C_{15}H_{28}O_2$ (240,37)	4,726	2939	4,642	450
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 4,54$	7,462	3065	5,909	481
$(\Delta d/\gamma_2) = 0,2240$	11,490	3243	10,401	586
$P_{2\infty} = 141,819$				
$R_D = 71,261$				
$\mu = 1,858$ D				
Caprons.-n-butylest.	1,439	2,2779	2,270	0,87359
$C_{10}H_{20}O_2$ (172,26)	3,451	2856	4,285	347
$(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty = 3,7487$	5,657	2941	7,673	330
$(\Delta d/\gamma_2) = - 0,0549$	7,623	3006	10,587	313
$P_{2\infty} = 115,478$	9,896	3097		
$R_D = 50,077$	12,950	3211		
$\mu = 1,789$ D				

C) Versuche zur Kinetik der Lactonverseifung

1) Reinigung der Lösungsmittel und Bereitung der Lauge

Methoxy-Äthanol wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Dioxan wurde 48 Stunden über Natrium gekocht, abdestilliert, weitere 24 Stunden über Natrium gekocht und anschließend fraktioniert.

Die zur Verseifung verwendete Lauge (Konzentration etwa 0,2 n) wurde unter Ausschluß von Luft-Kohlendioxyd bereitet und aufbewahrt. Sie konnte aus dem Vorratsgefäß mittels eines Gebläseballes direkt in die Bürette gedrückt werden, aus der sie für den kinetischen Ansatz entnommen wurde.

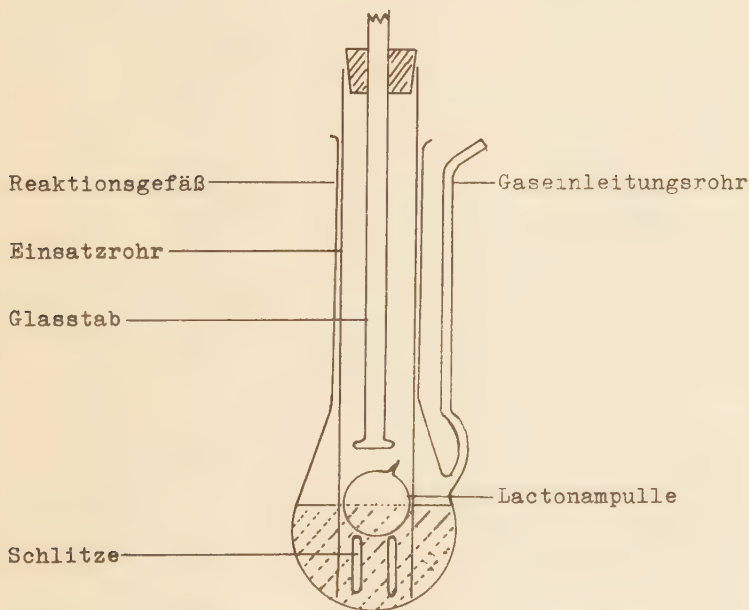
2) Wägung der eingesetzten Lactone

Die Lactone wurde in Ampullen eingeschmolzen. Glasröhrchen von etwa 3 mm Stärke wurden zu dünnwandigen Kugeln von etwa 1 cm Durchmesser aufgeblasen. Die Röhrchen wurden in etwa 5 mm Abstand von der Kugel zu kurzen Kapillaren ausgezogen. Die leer gewogenen Ampullen wurden mit der Spitze in das in einer kleinen Schale befindliche Lacton getaucht und in einem Exsiccator evakuiert, wobei die Luft durch die Kapillaröffnung entwich. Bei Wiederherstellung des äußeren Luftdrucks wurde das Lacton eingesaugt. Die Kapillaransätze wurden in einer scharfen Gebläseflamme verschmolzen, die Lactonmenge durch eine zweite Wägung ermittelt.

3) Durchführung der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen

Die Umsetzungen wurden in 100-ml-Kjeldahlkolben vorgenommen. Darin wurde die dem Inhalt einer Lactonampulle äquivalente Laugenmenge vorgelegt und unter Berücksichtigung des Volumens des Lactons mit Lösungsmittel auf 50 ml aufgefüllt (bei einigen Ansätzen betrug das Volumen 80 bzw. 100 ml). Durch den Hals des Kolbens wurde ein eng eingepaßtes Glasrohr eingeführt, am Boden aufstehend und 5 mm

vom unteren Ende an mit 3 Schlitzen (3mm breit, 30 mm lang) versehen. Das obere Ende überragte den Kolbenhals um 30 mm. Durch dieses Rohr wurde die Ampulle mit dem Lacton eingebracht. Ein Kork, durch dessen zentrale Bohrung ein unten plattgedrückter Glasstab eingeführt wurde, verschloß die Anordnung. Für die länger dauernden Messungen mit den trans-Lactonen waren die Kjeldahlkolben darüber hinaus noch mit einem Gaseinleitungsrohr ausgestattet, durch das während des Versuchs CO_2 -freie Luft eingeleitet wurde. Die Apparatur ist in der nachfolgenden Abbildung wiedergegeben.



Die Kjeldahlkolben wurden in einen Höppler-Ultra-Thermostaten eingehängt (für Messungen bei 0° in turbiniertes Eiswasser). Sobald der Kolbeninhalt nach etwa einer Stunde die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurde die Reaktion gestartet. Dazu wurde durch Stoßen mit dem Glasstab die Ampulle zertrümmert und das Lacton durch kräftiges

Schütteln gelöst. Glasrohr und Glasstab wurden aus dem Kolben entfernt, dieser mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung eine 5 ml-Pipette bis dicht über den Kolbenboden reichte. Mit dieser Pipette wurden zu definierten Zeiten Proben gezogen. Bei den Versuchen, die wegen der schlechten Löslichkeit der 14- und 16-gliedrigen Lactone ein Volumen von 80 bzw. 100 ml forderten, wurde mit Pipetten von 10 ml Inhalt gearbeitet.

Der Pipetteninhalt wurde in einen 100 ml-Erlenmeyerkolben entleert, der mit 25 ml eiskaltem Aceton und einem Tropfen Phenolphthaleinlösung beschickt war, um die Verseifung zu unterbrechen. Bei den Versuchen mit den langsamer reagierenden und in Wasser unlöslichen trans-Lactonen wurde das Aceton durch Eiswasser ersetzt. Die unverbrauchte Lauge wurde mit $n/30$ Salzsäure bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins titriert.

Für die Versuche mit δ -Valerolacton mußte das Verfahren abgeändert werden. Wegen der hohen Verseifungsgeschwindigkeit dieses Lactons mußte für jeden Meßpunkt eine eigene Einwaage gemacht werden. Dazu wurden jeweils 0,5 bis 2 mMol Valerolacton wie beschrieben in eine Ampulle eingeschmolzen und, mit der äquivalenten Laugenmenge auf insgesamt 20 ml aufgefüllt, in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben in einem turbiertem Eisbad temperiert. Durch Zertrümmern der Ampulle mit einem zu einem kleinen Trichter erweiterten Glasrohr wurde die Reaktion gestartet. Nach 5 bis 25 Sekunden wurde die Reaktion unterbrochen. Dazu wurden 25 ml Aceton von -50° in das Reaktionsgemisch gegossen. Die unverbrauchte Lauge wurde unverzüglich durch Titration bestimmt.

4) Auswertung der Meßergebnisse

Unter der Voraussetzung, daß die Lactonverseifung eine Reaktion 2. Ordnung ist, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k bei gleichen Anfangskonzentrationen von Lauge und Lacton nach Gleichung (1) errechnen:

$$k = (1/C_2 - 1/C_1)/(t_2 - t_1) \quad (1)$$

Darin sind C_1 und C_2 die Konzentrationen an Lauge oder Lacton zu den Zeiten t_1 und t_2 . Nach dieser Gleichung wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Verseifung von δ -Valerolacton algebraisch ermittelt. Für die restlichen Lactone verdiente die graphische Auswertung der Meßergebnisse den Vorzug: Trägt man die reziproke Konzentration $1/C$ als Ordinate gegen die zugehörige Zeit t als Abszisse auf, so bilden die Meßpunkte eine Gerade, deren Richtungsfaktor die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist.

Für die Versuche mit ungleichen Anfangskonzentrationen wurde k nach der Gleichung (2) errechnet:

$$k \cdot t = \frac{1}{B_0 - A_0} \ln \frac{A_0 \cdot B}{B_0 \cdot A} \quad (2)$$

Darin sind A_0 und B_0 die Ausgangskonzentrationen, A und B die Konzentrationen an Lauge bzw. Lacton zur Zeit t .

Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bei den abs. Temperaturen T_1 und T_2 wurde nach (3) die Aktivierungsenergie der Reaktion errechnet:

$$\begin{aligned} E_{\text{Akt}} &= \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (3) \\ &= \frac{4,575 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\log k_1 - \log k_2) \end{aligned}$$

Die Aktionskonstanten ergaben sich aus der logarithmierten Form der Arrhenius-Gleichung:

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (4)$$

Beispiele zur Auswertung der Meßergebnisse:

a) Algebraische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

136 mg δ -Valerolacton (1,360 mmol) wurden mit der äquivalenten Menge Natronlauge in 20 ml Lösungsmittel umgesetzt. Reaktionstemperatur $\tau = + 0,10^\circ \text{C}$; $C_0 = 0,068 \text{ Mol/l}$.

Nach 15 Sekunden wurde die Reaktion gestoppt. Bei der Titration wurden 2,030 ml n/10 Salzsäure verbraucht; das entspricht einer Konzentration an unverbrauchtem Lacton von $C_{15} = 0,01015$ Mol/l. Nach Gleichung (1) errechnet sich

$$k = \left(\frac{1}{0,01015} - \frac{1}{0,0680} \right) / 15$$

$$= 5,58 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Die kurzen Reaktionszeiten ermöglichen es nicht, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des δ -Valerolactons mit der gleichen Genauigkeit wie die der anderen Lactone zu bestimmen. Aus der nebenstehenden Tabelle, die Anfangskonzentrationen, Reaktionszeiten und RG-Konstanten der einzelnen Versuche (alle bei $+0,10^\circ$) enthält, ist die Streuung ersichtlich.

$C_0 \cdot 10^3$ Mol/l	Zeit sec	k l/Mol·sec
33,50	5	6,98
38,20	10	6,98
38,85	10	5,83
68,00	15	5,58
45,25	15	6,68
36,15	15	6,19
72,90	20	4,87
52,05	20	4,99
99,50	25	4,20
81,95	25	4,02
44,30	25	4,50

b) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf graphischem Weg:

Verseifung des Dodecanolids in 60-%igem Dioxan bei $60,16^\circ \text{C}$: 317,3 mg Dodecanolid-(12,1) (1,600 mmol) wurden mit der äquivalenten Laugenmenge, mit Lösungsmittel auf 50 ml aufgefüllt, in beschriebener Weise umgesetzt. Die zu definierten Zeiten gezogenen Proben - jeweils 5 ml - wurden mit n/30 Salzsäure gegen Phenolphthalein auf ihren Gehalt an unverbrauchter Lauge titriert. In der folgenden Tabelle sind die Werte des Säureverbrauchs, der daraus errechneten Konzentrationen an unverbrauchter Lauge sowie deren Kehrwerte angegeben. Bei der Anfangskonzentration C_0 ist berücksichtigt,

daß sich das bei Zimmertemperatur vorgegebene Volumen von 50 ml bei 60° auf 51,46 ml ausgedehnt hatte (die Werte für diese Korrekturen der Anfangskonzentration wurden experimentell festgelegt).

Zeit min	Verbrauch n/30 HCl ml	$C \cdot 10^3$ Mol/l	1/C
0	-	31,14	32,1
1	4,470	29,80	33,6
3	4,140	27,60	36,2
6	3,726	24,84	40,3
9	3,412	22,80	43,8
12	3,154	21,04	47,5
15	2,932	19,53	51,2
18	2,728	18,20	55,0
22	2,490	16,60	60,2
26	2,320	15,47	64,7

Das Diagramm S. 64 zeigt den Anstieg von 1/C mit t. Der Richtungsfaktor der resultierenden Geraden gibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

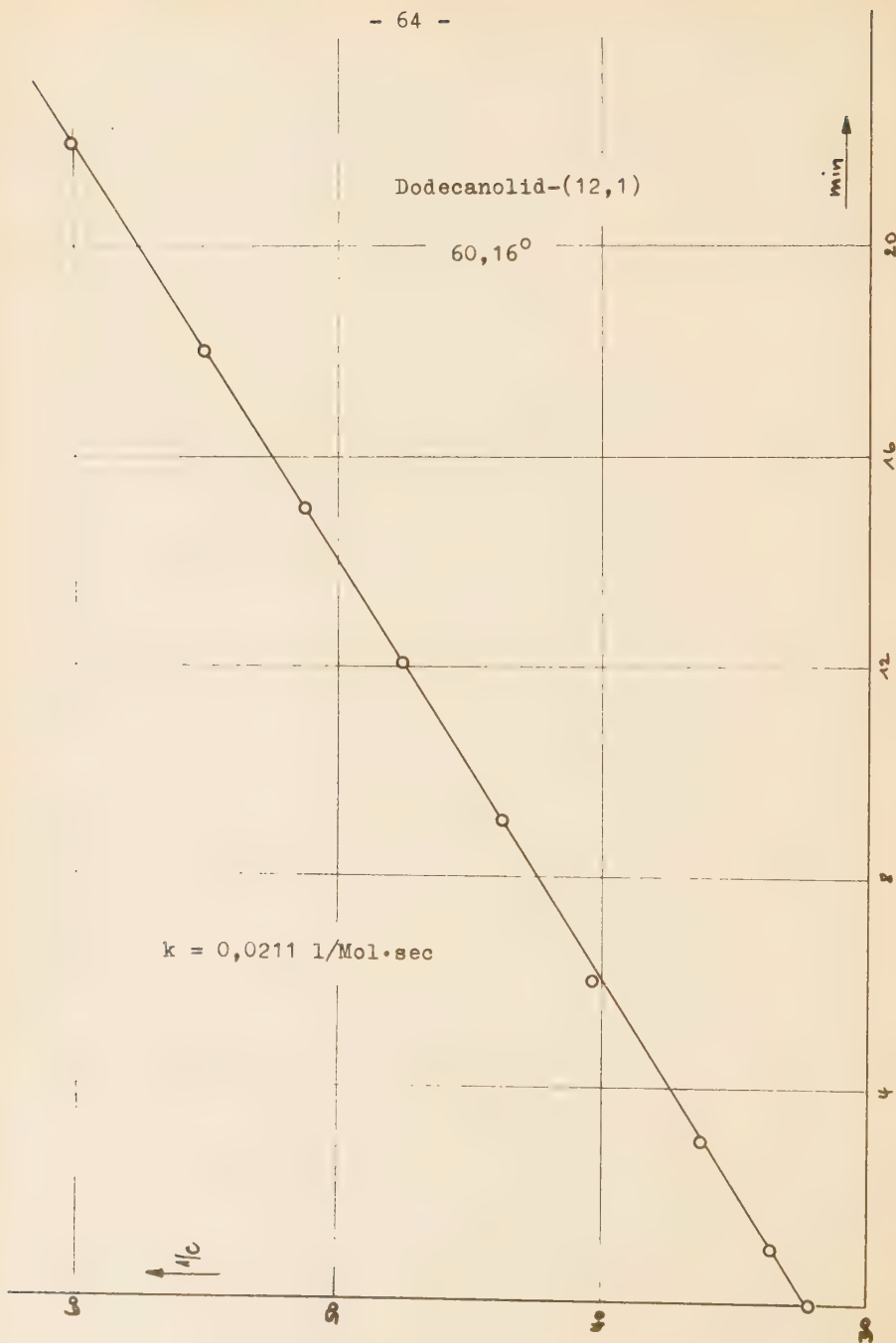
$$k = 0,0211 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

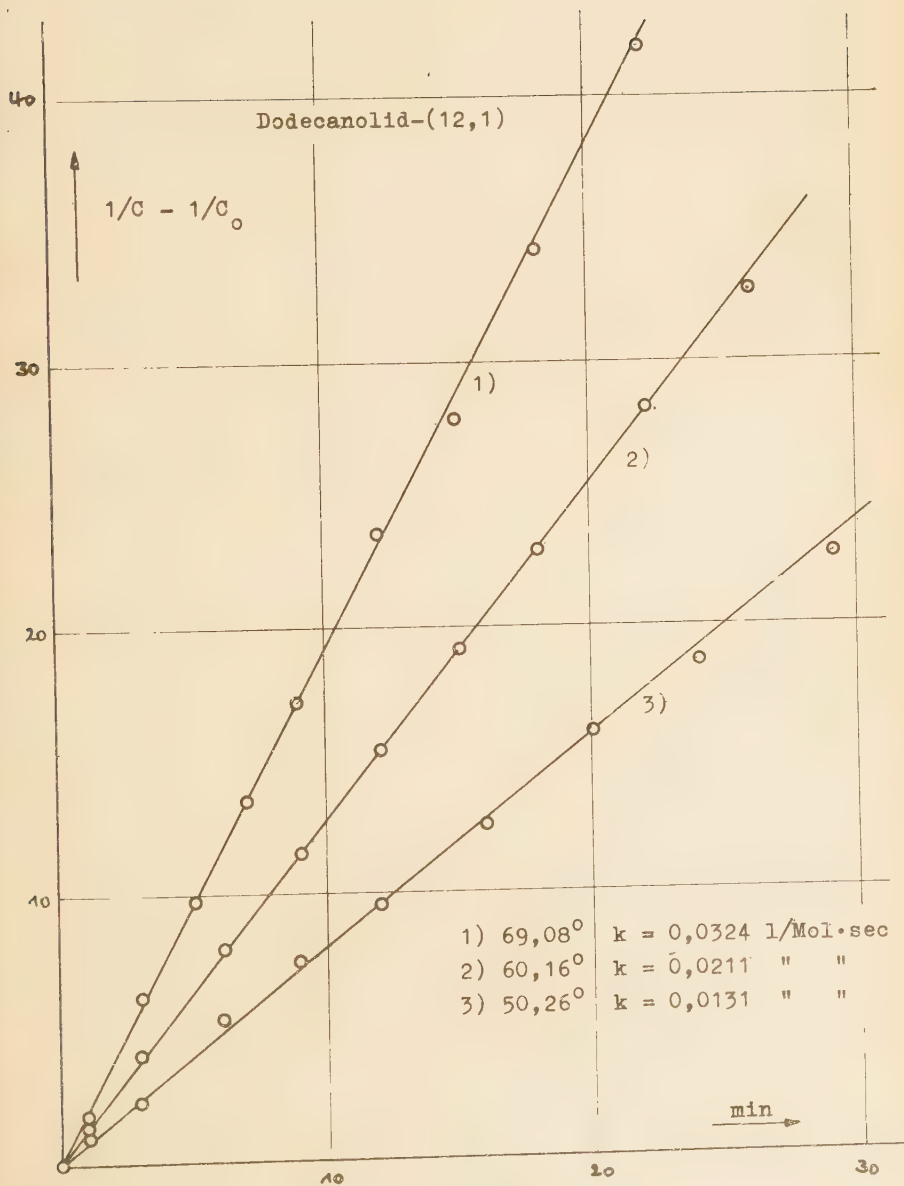
In dem auf S. 65 wiedergegebenen Diagramm ist für 3 Meßreihen des Dodecanolids ($1/C - 1/C_0$) gegen t aufgetragen. Die verschiedenen Richtungsfaktoren der 3 Geraden veranschaulichen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

5) Meßergebnisse

a) Messungen in 75-%igem Methoxy-äthanol

Wegen der geringeren Bedeutung der Messungen in 75-%igem Methoxy-äthanol (vgl. S. 20 ff.) sind nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des γ -Butyrolactons in einer Tabelle zusammengestellt (S. 66).





Verseifung von γ -Butyrolacton in 75-%igem Methoxy-äthanol

Temp. °C	Verhältn. Lact./Lauge	$k \cdot 10^3$ l/Mol·sec	$k \cdot 10^3$ l/Mol·sec	E_{Akt} kcal
0,18	2:1	6,62 6,67	6,65	16,9
0,18	1:2	8,28 8,38	8,32	
0,12	1:1	6,72 6,77	6,75	
7,92	1:1	15,93 16,17	16,05	
12,26	1:1	24,20 24,12	24,16	15,0

Die höheren RG-Konstanten bei überschüssiger Lauge sind vermutlich auf einen Salzeffekt zurückzuführen.

Als Beispiel für das Verhalten von ϵ -Caprolacton bei der alkalischen Verseifung in 75-%igem Methoxy-äthanol (vgl. S. 21 ff.) ist eine bei 31,32° durchgeführte Messung angeführt. Einwaage: 343,4 mg (3,009 mMol). Charakteristisch ist der rasche Umsatz zu Beginn der Reaktion; vgl. dazu das Diagramm S. 21.

Zeit min	$C \cdot 10^3$ Mol/l	1/C	Umsatz %
0	60,18	16,6	0
0,5	45,32	22,1	24,5
3	41,16	24,3	31,5
5	38,80	25,8	35,5
10	34,32	29,2	43,0
23	26,84	37,3	56,5
36	22,20	45,1	63,1
50	18,40	54,4	69,4
65	15,44	64,8	72,3

b) Messungen in 60-%igem Dioxan:

Die folgende Tabelle enthält die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung, deren Mittelwert, sowie die daraus errechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten. Eingeklammerte Werte sind extrapoliert.

Lacton	Temp. °C	k l/Mol.sec	$\bar{k}$ l/Mol.sec	E _{Akt} kcal
γ -Butyrolacton	0,10	0,151 0,145 0,151	0,148	-
δ -Valerolacton	0,10	vgl.S.62	5,5	-
ϵ -Caprolacton	0,10 0,20	0,250 0,260 0,263 0,261	0,255 0,262	-
Heptanolid-(7,1)	0,10	0,358 0,358 0,349 0,349	0,353	-
Octanolid-(8,1) $\bar{E}_{Akt} = 11,7$ kcal log A = 7,43	0,10 10,82 20,40	0,0117 0,0117 0,0258 0,0264 0,0519 0,0519	0,0117 0,0261 0,0519	11,5 11,9
Nonanolid-(9,1) $\bar{E}_{Akt} = 15,2$ kcal log A = 7,50	60,28 66,92 74,68 0	0,00353 0,00350 0,00557 0,00552 0,00910 0,00912 (2,2 · 10 ⁻⁵)	0,00352 0,00555 0,00911	15,4 15,0
Decanolid-(10,1) $\bar{E}_{Akt} = 13,7$ kcal log A = 6,72	60,16 67,18 74,76 0	0,00532 0,00530 0,00808 0,00818 0,01262 0,01268 (5,6 · 10 ⁻⁵)	0,00531 0,00813 0,01265	13,7 13,7
Undecanolid-(11,1) $\bar{E}_{Akt} = 11,7$ kcal log A = 5,89	50,88 60,02 69,46 0	0,00976 0,00964 0,0159 0,0160 0,0261 0,0260 (3,3 · 10 ⁻⁴)	0,00970 0,0159 0,0260	11,6 11,8

Lacton	Temp. °C	k l/Mol·sec	$\bar{k}$ l/Mol·sec	E _{Akt} kcal
Dodecanolid-(12,1) $\bar{E}_{Akt} = 10,7$ kcal log A = 5,35	50,26	0,0131 0,0129	0,0130	10,5
	60,27	0,0217 0,0217	0,0217	10,8
	69,08	0,0321 0,0324	0,0323	
	68,99	0,0318 0,0322	0,0320	
	60,16	0,0211		
	0	(6,0·10 ⁻⁴)		
Tridecanolid-(13,1) $\bar{E}_{Akt} = 11,7$ kcal log A = 5,84	60,20	0,0147 0,0143	0,0145	11,8
	67,10	0,0205 0,0212	0,0208	11,6
	75,54	0,0312 0,0319	0,0315	
	0	(3,0·10 ⁻⁴)		
Pentadecan.-(15,1) $\bar{E}_{Akt} = 10,8$ kcal log A = 5,47	60,18	0,0240 0,0241	0,0240	10,8
	66,82	0,0326 0,0334	0,0330	10,8
	74,22	0,0460 0,0470	0,0465	
	0	(6,5·10 ⁻⁴)		
Capronsäure- n-butylester $\bar{E}_{Akt} = 11,1$ kcal log A = 5,87	52,32	0,0227 0,0227	0,0227	11,2
	59,88	0,0339 0,0332	0,0336	11,1
	67,66	0,0493 0,0492	0,0493	
	0	(8,3·10 ⁻⁴)		

D) Versuche zur Friedel-Crafts'schen Reaktion der Lactone

1) Umsetzung von ϵ -Caprolacton mit Benzol

Ein 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurde mit 9,7 g ϵ -Caprolacton (0,085 Mol), 100 ml Benzol und 18,8 g (0,15 Mol) wasserfreiem, gepulvertem Alu-

miniumchlorid beschickt. Das Gemisch wurde im Verlauf von 30 Minuten zum Sieden erhitzt und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei entwickelte sich Chlorwasserstoff. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Die benzolische Phase wurde 2 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen, das Waschwasser mit der wäßrigen Phase vereinigt und 2 mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Der Extrakt wurde mit der benzolischen Phase vereinigt und mit 2 n Natronlauge extrahiert.

a) Neutrale Reaktionsprodukte:

Die so von sauren Produkten befreite organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde i.V. destilliert: 1,4 g einer fbl. Flüssigkeit, Sdp. 90 - 94°/0,8 Torr, n_D^{20} 1,5518. Es handelt sich dabei um α' -Äthyl- α -tetralon (Ausbeute 9,5 %).

Semicarbazon Schmp. 194 - 196°, rekrst. aus Methanol

(HO 1) 4,376 mg Subst., 10,840 mg CO₂, 2,977 mg H₂O

C₁₃H₁₇N₃O (231,3) Ber. C 67,50 H 7,41

Gef. C 67,60 H 7,61

UV-Spektrum: α -Tetralon	Hauptmaximum	248 m μ
α' -Äthyl- α -tetralon	" "	248 m μ

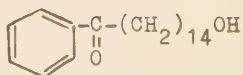
IR-Spektrum: α -Tetralon	CO-Bande	5,95 μ
α' -Äthyl- α -tetralon	" "	5,95 μ

b) Saure Reaktionsprodukte:

Der alkalische Extrakt wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und vom Äther befreit, der Rückstand destilliert. Bei 182 - 184°/12 Torr gingen 8,1 g eines fbl. Öls über. Die Äquivalenttitration wies auf Phenylcapronsäure (Ausbeute: 49,5 %). Das Infrarotspektrum ließ auf teilweise Isomerisierung schließen.

2) Umsatz von Pentadecanolid-(15,1) mit Benzol

1,2 g Pentadecanolid-(15,1) (0,5 mMol) wurden mit 20 ml Benzol und 0,73 g Aluminiumchlorid (0,55 mMol) 4 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde analog dem vorher beschriebenen aufgearbeitet. Saure Produkte wurden nicht gefunden. Im Neutralteil fanden sich neben etwas unverändertem Exaltolid 1,05 g einer Substanz vom Sdp. 165 - 180° (Badtemperatur)/0,002 Torr, Schmp. 63 - 63,5° aus Methanol. Es handelt sich dabei offenbar um eine Produkt der Konstitution



Ausbeute 66,5 %

Der Versuch war nicht reproduzierbar.

(HO 2) 3,891 mg Suost., 11,22 mg CO₂, 3,69 mg H₂O
C₂₁H₃₄O₂ (318,5) Ber. C 79,19 H 10,76
Gef. C 78,69 H 10,61

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 9, 230, 715 (1926)
- 2) L. Ruzicka, M. Stoll u. H. Schinz, Helv. chim. Acta 9, 249 (1926)
- 3) K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933)
K. Ziegler u. A. Lüttringhaus, ebenda 511, 1 (1934)
K. Ziegler u. R. Aurnhammer, ebenda 513, 43 (1934)
- 4) P. Ruggli, Liebigs Ann. Chem. 392, 92 (1912); 399, 174 (1913); 412, 1 (1917)
- 5) M. Stoll u. G. Stoll-Comte, Helv. chim. Acta 13, 1185 (1930)
- 6) V. Prelog, J. chem. Soc. 1950, 420
- 7) K.S. Pitzer, Science (New York) 101, 672 (1945)
J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer u. R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2483 (1947)
C.W. Beckett, K.S. Pitzer u. R. Spitzer, ebenda 69, 2488 (1947)
R. Spitzer u. H.M. Huffman, ebenda 69, 211 (1947)
S. Kaarsemaker u. J. Coops, Rec. trav. chim. Pays-Bas 71, 261 (1952)
- 8) K. Ziegler u. H. Holl, Liebigs Ann. Chem. 528, 143 (1937)
W.H. Carothers u. J.W. Hill, J. Amer. chem. Soc. 55, 5023, 5031 (1933)
- 9) M. Stoll u. A. Rouvé, Helv. chim. Acta 17, 1283 (1934)
M. Stoll, A. Rouvé u. G. Stoll-Comte, ebenda 17, 1289 (1934)
M. Stoll u. R.E. Gardner, ebenda 17, 1609 (1934)
- 10) M. Stoll u. A. Rouvé, Helv. chim. Acta 18, 1087 (1935)
- 11) W.H. Carothers u. E.W. Spanagel, J. Amer. chem. Soc. 58, 654 (1936)
- 12) H. Hunsdiecker u. H. Erlbach, Chem. Ber. 80, 129 (1947)
- 13) R. Robinson u. H.L. Smith, J. chem. Soc. 1937, 371
- 14) S.L. Friess, J. Amer. chem. Soc. 71, 2571 (1949)
- 15) S.L. Friess u. P.E. Frankenburg, ebenda 74, 2679 (1952)
- 16) C.T. Zahn, Physikal. Z. 33, 730 (1932)
- 17) R. Huisgen, Ang. Chem. 69, 341 (1957), Fußnote 32
- 18) A. Eucken u. L. Meyer, Physikal. Z. 30, 397 (1929)
L. Meyer, Z. physikal. Chem. B 8, 27 (1930)
J.M. Sturtevant, J. Amer. chem. Soc. 55, 4478 (1933)
L.E. Sutton, Transact. Faraday Soc. 30, 789 (1934)
C.T. Zahn, ebenda 30, 804 (1934)
R.J.B. Marsden u. L.E. Sutton, J. chem. Soc. 1936, 1383
- 19) R. Huisgen u. L. Krause, Liebigs Ann. Chem. 574, 157 (1951)
- 20) R. Huisgen u. J. Reinertshofer, Liebigs Ann. Chem. 575, 197 (1952)
- 21) R. Huisgen u. H. Walz, Chem. Ber. 89, 2616 (1956)
- 22) R. Huisgen, H. Brade, H. Walz u. I. Glogger, ebenda 90, 1437 (1957)

- 23) K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950)
A.C. Cope, R.A. Pike u. C.F. Spencer, J. Amer. chem. Soc. 75, 3212 (1953)
K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn
u. J. Schneider, Liebigs. Ann. Chem. 589, 122 (1954)
K. Ziegler u. H. Froitzheim-Kühlhorn, ebenda 589, 157 (1954)
- 24) M. Stoll, J. Hulstkamp u. A. Rouvé, Helv. chim. Acta 31, 543 (1948)
- 25) R.B. Turner u. W.R. Meador, J. Amer. chem. Soc. 79, 4133 (1957)
- 26) G.B. Kistiakowsky, J.R. Ruhoff, H.A. Smith u. W.E. Vaughan
J. Amer. chem. Soc. 57, 876 (1935)
- 27) Imp. Chem. Ind. Ltd., J.G. Brenner u. D.G. Jones, E.P. 583 344 (1946); C. 1948 I, 404
L.E. Schniepp u. H.H. Geller, J. Amer. chem. Soc. 69, 1545 (1947)
- 28) W.D. Emmons u. J.B. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 77, 2287 (1955)
- 29) K.L. Wolf u. W.J. Gross, Z. Physikal. Ch. B 14, 305 (1931)
- 30) Übersicht: J.W. Smith, Electric Dipole Moments, London 1955, S. 101 ff.
- 31) J. Lennard-Jones u. J.A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London) A 202, 166 (1950)
J.A. Pople, ebenda 202, 323 (1950)
- 32) J.M. O'Gorman, W. Shand u. V. Shomaker, J. Amer. chem. Soc. 72, 4222 (1950)
- 33) C.A. 44, 886 i (1950); B.A. Arbuzov u. T.G. Shavsha, Doklady Acad. Nanking SSSR 68, 1045 (1949)
- 34) P. Henry, Z. physikal. Chem. 10, 96 (1892)
- 35) S.S. G. Sircar, J. chem. Soc. 1928, 898
- 36) D.S. Hegan u. J.H. Wolfenden, J. chem. Soc. 1939, 508
- 37) H. Sebelius, Diss. Lund 1927, zitiert nach W. Hückel, Theoret. Grundl. d. org. Ch. II, 562, 3. Aufl. Leipzig 1943
- 38) C.W. Gibby u. W.A. Waters, J. chem. Soc. 1932, 2643
- 39) W. Unkowskaja, ~~W~~ 45, 1099; C. 1913 II, 1559
- 40) G. Davies u. D.P. Evans, J. chem. Soc. 1940, 339
- 41) L. Pauling, The Nature of the chemical Bond, Cornell Univ. Press 1940, S. 138
- 42) G.W. Wheland, Resonance in organic Chemistry, New York 1955, S. 99
- 43) H.S. Isbell u. C.S. Hudson, J. Research National Bur. Standards 8, 327 (1932)
- 44) H.C. Brown, J.H. Brewster u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954)
- 45) W. Brügel, Einf. i.d. Infrarotspektroskopie, 2. Aufl. Darmstadt 1957
L.J. Bellamy, Ultrarotspektr. u. chem. Konst., Darmst. 1955
H.W. Thompson u. P. Torkington, J. chem. Soc. 1945, 640
- 46) F. Fichter u. A. Beißwenger, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1200 (1903)
- 47) F.J. van Natta, J.W. Hill u. W.H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. 56, 455 (1934)
- 48) Übersicht: H.E. Zaugg, Org. React. VIII, 305 (1954)

- 49) M.F. Balfe, A.A. Evans, J. Kenyon u. K.N. Nandi, J. chem. Soc. 1946, 803
S.G. Cohen u. A. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 63, 3382 (1941)
G.S. Hammond u. J.T. Rudesill, ebenda 72, 2769 (1950)
- 50) W. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 233, 101 (1886)
- 51) F. Hanusch, A.P. 2 603 658 (1951)
- 52) BASF, H. Wenderlein, D.P. Anmeldung (1943)
- 53) U. Kreutzkamp, Naturw. 43, 81 (1956)
- 54) C.A. Thomas, Anhydrous Aluminium Chloride in Org. Chem., New York 1941, S. 673 ff. (Übersicht)
J.F. Norris u. B.M. Surgis, J. Amer. chem. Soc. 61, 1413 (1939)
J.F. Norris u. P. Arthur, ebenda 62, 874 (1940)
E. Bowden, ebenda 60, 645 (1938)
I.G. Farbenind., DRP 637 384 (1936)
- 55) J.F. Eijkman, Chem. Weekblad 1, 421 (1904); 2, 229 (1905); 4, 191 (1907)
R.V. Christian, J. Amer. chem. Soc. 74, 1591 (1952)
W.E. Truce u. C.E. Olson, ebenda 74, 4721 (1952)
R.T. Arnold, ebenda 69, 2322 (1947)
W.L. Mosby, ebenda 74, 2564 (1952); J. org. Chem. 18, 964 (1953)
- 56) G. Braun. Org. Synth., Coll. Vol. I, 431 (1947)
- 57) F. Swarts, Bull. acad. roy. Belg. 8, 343 (1922)
- 58) W. Dilthey, M. Inckel u. H. Stephan, J. pr. Chem. 154, 219 (1940)
- 59) Houben-Weyl, Meth. d. org. Chemie VII/1, 479 (1954)
- 60) V. Vossius, Dipl. Arbeit, München 1954
- 61) H. Hunsdiecker u. Cl. Hunsdiecker, Chem. Ber. 75, 291 (1942)
- 62) J. Walker u. J.S. Lumsden, J. chem. Soc. 79, 1191 (1901)
R.G. Jones, J. Amer. chem. Soc. 69, 2352 (1947)
- 63) H.H. Brade, Diss. München 1953
- 64) A. Grün u. T. Wirth, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2208 (1922)
- 65) C.G. Tomecko u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 49, 527 (1927)
- 66) R. Gartenmeister, Liebigs Ann. Chem. 233, 280 (1886)
- 67) R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chemie 51, 40 (1948)
G. Kortüm u. H. Walz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chemie 57, 73 (1953)
- 68) R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chemie 52, 59 (1948)
R. Mecke u. K. Rosswog, Angew. Chem. 66, 75 (1954)
- 69) L. Hartshorn u. D.A. Oliver, Proc. Roy. Soc. (London) A 123, 664 (1929)
R. Mecke u. K. Rosswog, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chemie 60, 47 (1956)
- 70) G. Hedestrand, Z. physikal. Chemie B, 2, 428 (1929)
- 71) R.J.W. LeFèvre, Dipole Moments, London 1953
- 72) A.J. Vogel, W.T. Cresswell, G.H. Jeffery u. J. Leicester, J. chem. Soc. 1952, 514

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 31. Dezember 1930 als Sohn des Buchhalters Heinrich Ott und seiner Ehefrau Maria, geb. Meishammer, in Schloßberg bei Rosenheim geboren. Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Schloßberg, von 1941 an die Oberrealschule in Rosenheim, wo ich 1949 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie. Dort legte ich am 20. Juni 1952 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 12. November 1954 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit Dezember 1954 arbeitete ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

